Schulze

Professor Dr. Franz Schulze's

Lehrbuch

der

Chemie für Landwirthe

zum

Gebrauche bei Vorlesungen

an landwirthschaftlichen Lehranstalten

und

zum Selbstunterrichte.

Dritte Auflage.

Nach dem Tode des Verfassers bearbeitet von

Dr. Theodor Hübener,

Lehrer an der Landwirthschaftsschule zu Flensburg.

Erster Theil.

Anorganische Chemie.

Leipzig,

Baumgärtner's Buchhandlung.

1877.

Vorwort.

Seit seinem ersten Erscheinen hat das „Lehrbuch der Chemie für Landwirthe“ von Franz Schulze sich einen großen Kreis von Freunden erworben, denen allen der Verfasser zu früh durch den unerbittlichen Tod entrissen ward. Die Bearbeitung einer neuen Auflage schien mir, dem der Verstorbene nicht nur Lehrer, sondern mehr als das, dem er väterlicher Freund war, um so mehr angezeigt, als die neuere Literatur wohl treffliche Lehrbücher der Agriculturchemie aufzuweisen hat, aber keines, welches so wie das Schulze'sche Werk geeignet ist, die Leser für das Studium der eigentlichen Agriculturchemie vorzubereiten. Denn der Landwirth, welcher tiefer in das Verständniß der agriculturchemischen Lehren eindringen und aus ihnen wieder die nöthige Belehrung für den rationellen Betrieb seiner Wirthschaft schöpfen will, kann das Studium dieser angewandten Wissenschaft nicht eher mit Erfolg betreiben, als bis er sich die Kenntniß von den einfachsten chemischen Grundlehren angeeignet hat. Die Lehrbücher der Agriculturchemie können nun nicht die Aufgabe haben, diese allgemeinen Grundlehren ausführlicher darzulegen, sondern sie setzen schon ein gewisses Quantum chemischer Kenntnisse voraus, und diese dem Landwirthe in leicht verständlicher Form darzubieten, das ist die Aufgabe des vorliegenden Werkes. Wenn dasselbe so in erster Reihe für den Selbstunterricht bestimmt ist, so soll es aber auch dem Lehrer, der an landwirthschaftlichen Bildungsanstalten die Chemie zu vertreten hat, ein zuverlässiger Führer sein, besonders auch den Lehrern, die, ohne Chemiker von Fach zu sein, an den immer mehr in Aufnahme kommenden ländlichen Fortbildungsschulen unterrichten.

Was nun diese vorliegende neue Bearbeitung betrifft, so hat dieselbe sich die Aufgabe gestellt, mit möglichster Beibehaltung des

rüheren Textes das Werk den neueren Ansichten mehr anzupassen, was mir um so angemessener erschien, als hoffentlich die Zeit nicht mehr fern sein wird, wo auch die agriculturchemischen Werke sich nicht nur der jetzt in der Chemie allgemein eingeführten neueren Schreibweise bedienen, sondern damit auch mehr den jetzt herrschenden Theorien Rechnung tragen werden. — Der Anfang des ersten Bandes ist gegen früher reducirt, jedoch habe ich Kürzungen nur da vorgenommen, wo dieselben unbeschadet der leichtern Verständlichkeit eintreten konnten; in ähnlicher Weise ist auch das Theoretische auf das Nothwendigste beschränkt worden. Dem landwirthschaftlichen Leser glaubte ich hiermit zu dienen, wogegen sich dem Lehrer, der das Werk seinen Vorträgen zu Grunde legen sollte, gerade hier ein weites Feld für seine erklärende Thätigkeit bietet. Ob ich damit das Richtige getroffen — das überlasse ich dem Urtheile der geehrten Leser.

Indem ich schließlich der Verlagshandlung für ihr in jeder Weise freundliches Entgegenkommen meinen Dank ausspreche, übergebe ich diesen ersten Band dem Publikum mit dem Wunsche, daß derselbe sich in seiner neuen Form recht viele Freunde erwerben und diesen das bieten möge, was sie von ihm erwarten!

Flensburg,
d. 4. Septbr. 1876.

Theodor Hübener.

Inhaltsübersicht des ersten Bandes.

Zweiter Abschnitt.

Erster Theil.

Anorganische Chemie,

umfassend die allgemeinen Grundsätze der Wissenschaft, und die Natur der einfachen und zusammengesetzten, nicht von lebenden Organismen herrührenden Körper, sofern sie theils zur Erläuterung jener allgemeinen Grundsätze dienen, theils in einer näheren oder entfernteren Beziehung zu den Gewerben, insbesondere zur Landwirthschaft und zur Pflanzen- und Thierproduction überhaupt stehen.

Einleitung.

Begriffsentwickelung.

§. 1. Durch Vermengen von pulverisirtem Quarz (Kieselstein), Kalkstein, Thon und Torf, erhalten wir ein unseren Ackererden ähnliches Gemisch, worin wir diese einzelnen Bestandtheile, je nachdem sie inniger oder weniger sorgfältig gemischt, gröber oder feiner sind, entweder mit bloßen Augen oder doch mit dem Vergrößerungsglas herausfinden können. Auch lassen sie sich durch einfache mechanische Hülfsmittel, durch Herauslesen, oder durch Sieben, Schlämmen u. dgl. ganz wieder von einander sondern. Reiben wir Kreide und Zucker zum feinsten Pulver zusammen, so kann das bloße Auge in diesem Gemisch nichts Ungleichartiges entdecken, nehmen wir aber ein Mikroskop zu Hülfe, so lassen sich die Kreidetheilchen noch sicher von den Zuckertheilchen unterscheiden. Gießen wir zu dem Gemenge Wasser, so löst sich der Zucker darin auf, die Kreide bleibt ungelöst zurück. Nach wiederholter Behandlung mit Wasser bleibt die Kreide ganz in derselben Beschaffenheit zurück, als wenn sie für sich allein gepulvert und mit Wasser angefeuchtet worden wäre. Es hatte also eine bloße Nebeneinanderlagerung sichtbarer Kreidetheilchen neben sichtbaren Zuckertheilchen Statt gefunden.

Jedes Stück der einzelnen obigen Gemengtheile läßt sich durch zerkleinernde Hülfsmittel in kleinere und immer kleinere Partikelchen zertheilen, die sich von einem größeren Stücke durchaus in nichts als in der Größe und in der Form der Oberfläche unterscheiden. Der Typus der

letzteren bleibt häufig noch ungeändert, z. B. bei einem Stücke Kalkspath; dasselbe spaltet sich beim Zerschlagen nach drei Richtungen, die den drei eine Ecke bildenden Flächen des zerschlagenen Stückes parallel sind, so daß die Flächen, welche die Oberfläche jedes durch die Zerkleinerung erhaltenen Theilchens bilden, auf ganz dieselbe Weise (in ganz derselben Richtung), wie vor der Zerkleinerung, gegen einander gelagert sind. Es läßt sich also durch eine solche Theilung, selbst wenn sie bis zur Grenze der Möglichkeit fortgesetzt wird, nur immer wieder Gleichartiges erhalten.

Wo Ungleichartiges in einer ähnlichen Art, wie Theile von Gleichartigem, zu einer festen Masse zusammengefügt ist, da ist entweder, z. B. bei den einzelnen Mineralien, die sich an einem Granitstück unterscheiden lassen, und bei denen die Ungleichartigkeit offen daliegt, eine Trennung durch Zerkleinerung möglich; oder es ist eine Ungleichartigkeit vorhanden, ohne daß wir sie durch einfache Beobachtung wahrnehmen können, und wir müssen dann auch meist zur Trennung, wenn sie überhaupt möglich ist, ungewöhnliche Hülfsmittel in Anwendung bringen. Das Porzellan z. B. besteht aus einer porösen thonigen, durch Hitze zusammengesinterten, auch wohl krystallinischen Grundmasse, die von einer geschmolzenen Glasursubstanz gleichförmig durchdrungen ist. Wir sind nicht im Stande, beiderlei Massen außer an den Bruchkanten, oder mittelst des Mikroskops an sehr dünnen Schliffen neben einander zu erkennen. Sie von einander zu scheiden würde möglich sein, wenn wir ein Auflösungsmittel hätten, worin die eine von beiden sich auflöste, so wie wir etwa aus Papier, welches durch geschmolzenes Harz durchscheinend gemacht ist, das Harz durch Alkohol ausziehen können.

§. 2. Derselbe Kalkspath, welcher durch mechanische Trennungsmittel nur in Theile homogener Art zerlegt werden kann, ist einer anderen Art von Zerlegung fähig, wodurch wir zwei von ihm und unter einander ganz verschiedene Stoffe erhalten. Wenn wir ihn nämlich einer starken Glühhitze aussetzen, so verliert er 44 Procent an Gewicht und wird zu Aetzkalk; er hat als solcher nicht mehr das vorherige durchsichtige, glänzende Ansehen, sondern ist weiß und undurchsichtig geworden, zerfällt mit der Hälfte seines Gewichts Wasser übergossen zu einem staubigen Pulver, das mit mehr Wasser Kalkbrei, mit noch mehr Kalkmilch bildet und sich in überschüssigem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, Kalkwasser, auflöst. Die Auflösung hat einen laugenartigen Geschmack und verändert gewisse Pflanzenfarben ähnlich der Pottasche und Soda. Alle diese Eigenschaften charakterisiren den Aetzkalk als einen von dem Kalkspath oder ungebranntem Kalk ganz verschiedenen Körper.

Aus dem Umstande, daß der Kalkspath durch das Glühen einen bedeutenden Gewichtsverlust erlitt, sind wir zu dem Schlusse gezwungen, daß in ihm außer dem Aetzkalk noch ein anderer Stoff vorhanden war. Die Erkennung dieses Stoffes ist schwieriger, da er die Eigenschaften einer Luftart besitzt. Es ist dies dieselbe Luftart (Gas), welche die Erscheinung des Aufbrausens veranlaßt, wenn der Kalkspath mit Scheidewasser (Salpetersäure) oder einer anderen Säure übergossen wird. Die Gewichtsmenge dieses Gases beträgt gerade so viel als der Gewichts-

verlust, den der Kalkspath beim Brennen erlitt. Wir nennen dies Gas aus später zu entwickelnden Gründen Kohlensäure. Die Produkte der durch das Glühen veranlaßten Zersetzung des Kalkspathes sind also Aetzkalk und Kohlensäure. Leiten wir luftförmige Kohlensäure durch Kalkwasser, so trübt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich, indem eine gewisse Menge Kohlensäure absorbirt wird, ein pulverförmiger Körper ab, der sich in allen seinen Beziehungen genau so verhält, wie der Kalk vor dem Brennen.

Die genauere und weitere Verfolgung dieses sowie ähnlicher Versuche an anderen Körpern, führt uns darauf, daß wir den Kalkspath als aus Aetzkalk und Kohlensäure bestehend anzusehen haben, welche beiden Stoffe hier in wesentlich anderer Art mit einander verbunden sind, als etwa der Glimmer mit dem Quarz in einem Stück Glimmerschiefer, oder überhaupt zusammengesetzte Stoffe, deren ungleichartige Theile durch blos mechanische Zerkleinerungshülfsmittel getrennt werden können. Wir sagen: Kalk und Kohlensäure sind in dem Kalkspath chemisch mit einander verbunden.

Charaktere einer chemischen Verbindung.

§. 3. In manchen Fällen kann man zweifelhaft sein, ob zwei oder mehrere Stoffe in ihren kleinsten Theilen blos mechanisch aneinandergefügt, gleichmäßig durcheinandergemengt, oder ob sie chemisch mit einander verbunden sind. Wir betrachten deshalb zunächst diejenigen Eigenschaften, welche eine chemische Verbindung nothwendig haben muß, wobei zu bemerken ist, daß ein einzelnes Kennzeichen für sich allein noch nicht immer maßgebend ist.

Die hauptsächlichsten Merkmale einer chemischen Verbindung sind nun folgende:

1) Dieselbe ist homogen bis in die kleinsten Theile über die Grenze der sinnlichen Wahrnehmung hinaus.

Diese Homogeneität ist freilich auch bei einer Zucker- oder Salzauflösung, bei einem zusammengeschmolzenen Gemische von Wachs und Talg vorhanden, ohne daß wir in diesen flüssigen oder erstarrten Lösungen das Wasser mit dem Zucker, das Wachs mit dem Talg als mit einander chemisch verbunden ansehen dürfen. Der Charakter der Homogeneität ist also nur maßgebend, insofern als da, wo er nicht vorhanden ist, die Verbindung für eine nicht chemische zu halten ist. Darum giebt sich z. B. der Mergel meist schon durch eine oberflächliche Beobachtung als ein bloßes mechanisches Gemisch von Sand, Thon und Kalk zu erkennen. Uebergießen wir ihn mit einer Säure, so findet das Aufbrausen nur an den Kalktheilchen, nicht an den übrigen Bestandtheilen Statt.

2) Die Gewichtsmengen der einzelnen in der Verbindung enthaltenen Bestandtheile stehen in einem ganz bestimmten Verhältnisse zu einander.

Der Kalkspath besteht, wenn er ganz rein ist, stets aus 44 Gewichtstheilen Kohlensäure und 56 Kalkerde; der entwässerte Gyps enthält 58,8 Schwefelsäure und 41,2 Kalkerde. Wo eine Abweichung von einem solchen bestimmten Verhältnisse vorkommt, da haben wir es entweder nicht mit einer chemischen Verbindung zu thun, oder es findet eine Verunreinigung der betreffenden Verbindung mit fremden Stoffen Statt. Der gewöhnliche Kalkstein ist zwar seiner Hauptmasse nach derselbe Stoff wie reiner Kalkspath, enthält aber noch mehr oder weniger Kieselerde u. s. w. beigemengt; um so viel, wie diese Beimengung wiegt, ist das Gewicht des Aetzkalkes, den er beim Brennen liefert, größer als jenem Zahlenverhältnisse entspricht. Nach Abzug des Gewichtes dieser Verunreinigungen wird sich das ein für alle Mal festgestellte Verhältniß des Kalks zur Kohlensäure bestätigen. Dies Merkmal ist eins der entscheidendsten und untrüglichsten, obschon es in manchen Fällen schwierig ist, davon den richtigen Gebrauch zu machen.

Diese Proportionalität der Bestandtheile in chemischen Verbindungen hat aber noch folgende weitere Ausdehnung:

a) Wenn sich ein Stoff mit einem anderen in mehr als einem Verhältnisse vereinigt, so stehen in diesen verschiedenen Verbindungen die Gewichtsmengen des zweiten Stoffes bei gleicher Gewichtsmenge des ersten in einem einfachen Zahlenausdrucke zu einander (Gesetz der multiplen Proportionen).

12 Gewichtstheile Kohle verbinden sich mit
16 Gewichtstheilen Sauerstoff zu Kohlenoxydgas
32 " " " Kohlensäure.

Die Zahlen 16 und 32 verhalten sich wie 1 : 2

So verbinden sich 27 Gewichtstheile Mangan mit
8 Gewichtstheilen Sauerstoff zu Manganoxydul
12 " " " Manganoxyd
16 " " " Mangansuperoxyd
24 " " " Mangansäure
28 " " " Uebermangansäure.

Diese Zahlen verhalten sich zu einander wie $1 : 1\frac{1}{2} : 2 : 3 : 3\frac{1}{2}$ oder wie 2 : 3 : 4 : 6 : 7.

14 Theile Stickstoff verbinden sich mit
8 Gewichtstheilen Sauerstoff zu Stickstoffoxydul
16 " " " Stickstoffoxyd
24 " " " salpetriger Säure
32 " " " Untersalpetersäure
40 " " " Salpetersäure.

Diese Zahlen verhalten sich zu einander wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

In der atmosphärischen Luft dagegen kommen auf 14 Theile Stickstoff 3,714 Sauerstoff, eine Zahl, die zu den obigen in keinem einfachen

Zahlenverhältnisse steht. Aus diesem Grunde schon allein dürfen wir die atmosphärische Luft nicht als eine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff betrachten.

b) Die Verhältnißzahlen, nach denen ein Stoff sich mit den übrigen verbindet, gelten auch für die Verbindungen dieser unter einander.

8 Sauerstoff verbinden sich mit 28 Eisen zu Eisenoxydul
8 " " " " 16 Schwefel zu unterschwefliger Säure.
28 Eisen verbinden sich aber mit 16 Schwefel zu Schwefeleisen.
1 Wasserstoff verbindet sich mit 8 Sauerstoff zu Wasser.
1 " " " " 35,5 Chlor zu Chlorwasserstoff.
8 Sauerstoff verbinden sich aber mit 35,5 Chlor zu unterchloriger Säure.

3) Ein Verschwinden der Eigenschaften der Bestandtheile.

Die Kohle, ein bei keinem Hitzegrade schmelzbarer und verdampfbarer Körper, verbindet sich mit dem Schwefel, der bei 111° schmilzt und erst bei 320° siedet, zu einer farblosen Flüssigkeit, die schon bei 47° siedet. — In unserem obigen Beispiele (§. 2) hört die Kohlensäure auf, ihren luftförmigen Zustand zu behaupten, sobald sie mit dem Kalk in chemische Verbindung tritt; sie nimmt ihn sogleich wieder an, wenn die Verbindung aufgehoben wird. Der Kalk, der mit der Kohlensäure verbunden fast unauflöslich ist, und gegen alle Körper, die nicht seine Zerlegung bewirken, sich indifferent verhält, wird durch den Verlust der Kohlensäure in Wasser auflöslich, ätzend 2c. — Der Gyps ist eine chemische Verbindung der Schwefelsäure mit Kalk. Man erkennt weder Spuren der stark sauren Eigenschaften der Schwefelsäure, noch die Eigenschaften des Kalkes daran. — Es sind also in einer chemischen Verbindung die Eigenschaften der sie bildenden Stoffe verschwunden, d. h. die Verbindung zeigt andere Eigenschaften als jeder in ihr enthaltene Stoff für sich allein (im freien, unverbundenen Zustande). Dies bezieht sich nicht nur auf die chemischen, sondern besonders auch auf die physikalischen Eigenschaften, wie sie z. B. in den Krystallformen hervortreten.

Chemische Verwandtschaftskraft oder Affinität.

§. 4. Das Zusammentreten verschiedener Stoffe zu chemischen Verbindungen läßt sich auf eine in den sich verbindenden Stoffen thätig werdende gegenseitige Anziehungskraft zurückführen, welche wir mit dem Namen chemische Verwandtschaftskraft oder Affinität bezeichnen. Die Wirksamkeit dieser Kraft setzt sich fort, nachdem die Stoffe verbunden sind, und bedingt also zugleich den Grad der Beständigkeit der Verbindung. Die Wirkungen dieser Kraft erfolgen nicht aus der Ferne, sondern nur bei unmittelbarer Berührung der Stoffe. Diese Bedingung

wird durch Vermittelung des gasförmigen oder flüssigen Aggregatzustandes erfüllt, wenigstens wesentlich unterstützt; es ist daher der alte chemische Wahlspruch, „corpora non agunt nisi fluida“ im Allgemeinen begründet.

Die Größe der Verwandtschaftskraft und das durch sie bedingte Vereinigungsstreben der einzelnen Körper ist sehr verschieden und besonders abhängig von äußeren Einflüssen, wie Wärme, Luft und Elektricität. Während einzelne Stoffe sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einander verbinden, ist dies bei andern erst unter Einwirkung sehr hoher Hitzegrade der Fall. Manche Körper vereinigen sich unter dem Einflusse des Lichtes mit einander, während andere wieder nur im Dunkeln beständig sind. Durch den elektrischen Funken werden nur wenige Stoffe zu einer Vereinigung veranlaßt, die meisten dagegen zerfallen unter dem Einflusse der Elektricität in die sie bildenden Bestandtheile.

Eine jede Vereinigung mehrerer Stoffe zu einer chemischen Verbindung ist mit Freiwerden von Wärme verbunden, und in der Menge dieser freiwerdenden Wärme haben wir ein Maß für die Größe des Vereinigungsstrebens der Stoffe. Einen Größenausdruck für diese Wärmemenge finden wir, indem wir bestimmen, um wie viel Grade die Temperatur einer bestimmten Menge Wasser durch dieselbe erhöht wird.

Einfache und zusammengesetzte Körper.

§. 5. Durch fortgesetzte Zerlegung der Körper gelangen wir zu den einfachsten Bestandtheilen derselben, welche wir Elemente nennen, ohne durch diese Bezeichnung mehr ausdrücken zu wollen, als das Thatsächliche, daß bisher alle Versuche, sie noch weiter zu zerlegen, erfolglos geblieben sind. Die Zahl der bis jetzt bekannten Elemente beläuft sich auf 63; wir dürfen sie jedoch nicht für abgeschlossen halten, da wir von den Bestandtheilen der Erdoberfläche nur die verbreiteteren genauer kennen, die seltneren noch nicht genügend untersucht und sehr viele vielleicht uns noch gar nicht bekannt sind. — Die aus der oben erwähnten Zerlegung des Kalkspathes hervorgehende Kohlensäure sowohl, wie die Kalkerde sind beide wiederum zusammengesetzt: die Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff, die Kalkerde aus Calcium und Sauerstoff. Alle Versuche, einen dieser drei Körper, Kohle, Calcium und Sauerstoff, in weitere einfachere Bestandtheile zu zerlegen, sind bis jetzt mißlungen, wir zählen sie daher zu den Elementen.

Durch die chemische Vereinigung zweier oder mehrerer Elemente mit einander entstehen zusammengesetzte Körper (chemische Verbindungen). Die Darstellung einer solchen chemischen Verbindung wird als Synthese bezeichnet, während man unter Analyse die Zerlegung eines zusammengesetzten Körpers in seine Elemente versteht. Die Analyse kann eine qualitative sowie eine quantitative sein. Die qualitative Analyse hat nur festzustellen, welche Elemente überhaupt in einer Verbindung enthalten sind, während die quantitative zu gleicher Zeit die Aufgabe

hat, die Gewichtsmengen zu erforschen, nach denen die einzelnen Elemente in der zu untersuchenden Substanz mit einander vereinigt sind.

Die Atomentheorie als Grundlage der Lehre von den bestimmten Proportionen.

§. 6. Während wir durch fortgesetzte chemische Zerlegung der Körper zu unzerlegbaren Stoffen (Elementen) gelangen, hat eine fortgesetzte mechanische Theilung eines Körpers, selbst mit den vollkommensten Theilungs-. und Beobachtungsmitteln, bisher noch nicht bis zur Grenze der Theilbarkeit geführt, vielmehr bleiben wir von dieser noch immer so weit entfernt, daß auf diesem Wege die Frage nicht entschieden werden kann: ob in den Körpern der von ihnen eingenommene Raum durch ein Continuum von Materie ausgefüllt ist, oder ob sie aus gesonderten Theilchen zusammengesetzt sind, zwischen welchen sich mehr oder weniger große Zwischenräume befinden. Nur auf Grund der letzteren Vorstellungsweise sind wir im Stande, uns von dem eigentlichen Vorgange beim chemischen Proceß ein anschauliches Bild zu machen, und für das Gesetz der Vereinigung der Stoffe untereinander nach bestimmten Gewichtsverhältnissen eine befriedigende Erklärung zu finden. Indem man sie mit allen bekannten Thatsachen in Einklang zu bringen gesucht hat, ist daraus eine consequent durchgebildete Theorie geworden, welche, weil man sich die kleinsten Theile nicht weiter theilbar denkt und deshalb Atome (ἄτομος, untheilbar) nennt, Atomentheorie heißt. Diese Theorie darf mit den gleichnamigen älteren philosophischen Versuchen, das Wesen der Materie zu erklären, nicht verwechselt werden. Ihr eigentlicher Begründer war im ersten Decennium des gegenwärtigen Jahrhunderts der Schottische Physiker Dalton. Mit der Fortentwicklung der Chemie wurde sie weiter ausgebildet, und hat sich allmälig allseitige unbedingte Anerkennung erworben. Wenige wissenschaftliche Theorien kommen ihr gleich an umfang- und resultatreicher Einwirkung auf Förderung des exacten Forschens. Sie muß daher schon darum Jeden, welcher sich mit chemischen Studien beschäftigt, interessiren, wenn er auch nicht durch dieselbe für das Verständniß der chemischen Erscheinungen eine so wesentliche Hülfe fände, wie man es von ihr rühmen darf.

Um nun vermittelst der Atomentheorie chemische Vorgänge (Processe) erklären zu können, nehmen wir an, daß die Atome eines und desselben Elementes gleiche Größe und gleiches Gewicht haben, während die Atomgewichte verschiedener Elemente unter sich wieder verschieden sind. Eine chemische Verbindung entsteht dann auf die Weise, daß sich die Atome der betreffenden Elemente in festbestimmter Zahl und daher auch nach bestimmten Gewichtsverhältnissen an einander lagern. So vereinigen sich z. B. zwei Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff zu Wasser. Diese Verbindung von zwei Atomen Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff wird als ein Molekül Wasser bezeichnet. Den Namen Molekül gebraucht man nämlich für die kleinsten Theile einer chemischen Verbindung;

früher wurde hierfür der Ausdruck „zusammengesetztes Atom" gebraucht. Das Gewicht eines solchen Moleküls muß immer gleich sein der Summe der Gewichte der Atome, durch deren Aneinanderlagerung es gebildet wird.

Zahlreiche Untersuchungen haben zu der Annahme geführt, daß die Atome vieler Elemente nicht im freien Zustande als solche existiren können, sondern daß zwei oder mehr Atome zu einem Molekül (einem sogenannten physikalischen Molekül) zusammentreten, so daß der Begriff des Moleküls nach dieser Richtung hin erweitert werden muß. Ebenso müssen wir den Begriff der chemischen Verwandtschaftskraft oder Affinität dahin ausdehnen, daß wir unter Affinität überhaupt die Kraft verstehen, welche die Atome zu Molekülen vereinigt und zusammenhält.

§. 7. Durch möglichst genaue Versuche hat man die Gewichtsverhältnisse ermittelt, wornach die Elemente sich mit einander verbinden. Diese Gewichtsverhältnisse werden zu bestimmten feststehenden Zahlen, wenn man das Gewicht eines der Elemente gegen die übrigen als Einheit annimmt. Diese Zahlen werden Atomgewichte genannt, da sie uns das relative Gewicht der Atome angeben. Da sich z. B. das Gewicht eines Atoms Wasserstoff zu dem Gewichte von einem Atom Chlor verhält wie 1 zu 35,5, so muß in der Verbindung beider Elemente, in der ein Atom des einen mit einem Atom des andern vereinigt ist, stets dasselbe Gewichtsverhältniß obwalten, mag die Menge der Verbindung sein, welche sie will.

Da es an und für sich einerlei ist, welcher Stoff zur Vergleichung der Atomgewichte den übrigen als Einheit zu Grunde gelegt wird, so liegt es am nächsten, entweder denjenigen zu wählen, der in chemischer Beziehung der wichtigste ist, und man war deshalb früher übereingekommen, das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 100 zu setzen; oder man giebt dem Wasserstoff den Vorzug, sofern sein Atomgewicht das kleinste ist, und wenn es als Einheit angenommen wird, sehr viele andere Atomgewichte Zahlen ohne Bruch geben. Diese Rücksichten sind seit einiger Zeit zu überwiegender Geltung gekommen, und werden daher auch allen unseren ferneren Atomgewichtsangaben und Berechnungen die auf Wasserstoff als Einheit bezogenen Atomzahlen zu Grunde liegen.

Die Atomzahlen geben nicht nur die Gewichtsmengen an, nach denen sich die Elemente mit einander verbinden, sondern sie sind zu gleicher Zeit ein Ausdruck für die Gewichtsverhältnisse, nach denen sich die Elemente gegenseitig in Verbindungen vertreten können. In diesem Sinne werden sie auch als Aequivalentgewichte (äquivalent = gleichwerthig) bezeichnet. So z. B. verbinden sich 56 Gewichtstheile Eisen mit 16 Theilen Sauerstoff, 56 Eisen mit 32 Schwefel, 32 Schwefel mit 200 Quecksilber. Sollen also Eisen, Schwefel und Quecksilber sich gegenseitig vertreten, so haben 56 Theile Eisen, oder 32 Schwefel oder 200 Quecksilber gleiche Geltung mit 16 Theilen Sauerstoff.

§. 8. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Atom- oder Aequivalentgewichte der einfachen Körper in alphabetischer Reihenfolge. Die erste Rubrik enthält den Namen des Elementes, die zweite sein der Abkürzung wegen gebräuchliches Zeichen, nämlich den Anfangs-

buchstaben des lateinischen Namens. Wo die Namen mehrerer Stoffe einen gleichen Anfangsbuchstaben haben, fügt man noch einen zweiten Buchstaben hinzu, außer bei demjenigen von ihnen, der am gewöhnlichsten vorkommt. Z. B. Kohle heißt Carbo, das Zeichen ist C; wir haben aber auch ein Calcium (das Metall der Kalkerde), wir bezeichnen es mit Ca; Cerium wird bezeichnet Ce, Kobalt Co, Kupfer Cu, Chrom Cr u. s. w. Die dritte Rubrik endlich enthält die Atomgewichte, dasjenige des Wasserstoffs gleich 1 gesetzt.

Aluminium	Al	27,4	Jod	J	127	Sauerstoff	O	16
Antimon	Sb	122	Kalium	K	39,1	Schwefel	S	32
Arsen	As	75	Kobalt	Co	59	Selen	Se	79,4
Baryum	Ba	137	Kohlenstoff	C	12	Silber	Ag	108
Beryllium	Be	9,4	Kupfer	Cu	63,4	Silicium	Si	28
Blei	Pb	207	Lanthan	La	92,8	Stickstoff	N	14
Bor	B	11	Lithium	Li	7	Strontium	Sr	87,5
Brom	Br	80	Magnesium	Mg	24	Tantal	Ta	182
Cadmium	Cd	112	Mangan	Mn	55	Tellur	Te	128
Cäsium	Cs	133	Molybdän	Mo	92	Thallium	Te	204
Calcium	Ca	40	Natrium	Na	23	Thorium	Th	231
Cerium	Ce	92	Nickel	Ni	59	Titan	Ti	50
Chlor	Cl	35,5	Niob	Nb	95	Uran	Ur	120
Chrom	Cr	52	Osmium	Os	199,2	Vanadin	Vd	51,3
Didym	Di	96	Palladium	Pd	106,6	Wasserstoff	H	1
Eisen	Fe	56	Phosphor	P	31	Wismuth	Bi	210
Erbium	Er	112,6	Platin	Pt	197,4	Wolfram	W	184
Fluor	Fl	19	Quecksilber	Hg	200	Yttrium	Y	61,7
Gold	Au	197	Rhodium	Rh	104,4	Zink	Zn	65,2
Indium	In	75,8	Rubidium	Rb	85,4	Zinn	Sn	118
Iridium	Ir	198	Ruthenium	Ru	104,4	Zirkonium	Zr	89,6

§. 9. In gleicher Weise, wie man Atome von Molekülen unterscheidet, besteht auch ein Unterschied zwischen Atomgewichten und Molekulargewichten. Letztere bezeichnen die relativen Gewichte der Moleküle und werden gefunden, indem man die Atomgewichte der die Verbindung bildenden Elemente addirt. Das Kochsalz z. B. besteht aus gleichen Atomen Chlor und Natrium, enthält also auf 35,5 Gewichtstheile Chlor 23 Natrium, so daß sein Molekulargewicht beträgt 58,5. Die concentrirte englische Schwefelsäure besteht aus 1 Atom Schwefel, 4 Atomen Sauerstoff und 2 Atomen Wasserstoff; wir finden das Molekulargewicht derselben aus:

1 Atom Schwefel = 32
4 Atome Sauerstoff (4×16) = 64
2 Atome Wasserstoff (2×1) = 2

Molekulargewicht der engl. Schwefelsäure = 98

Mit Hülfe der vorstehenden Tabelle wird es nun leicht, die Zusammensetzung jeder Verbindung nach Gewichtsprocenten zu finden, wenn wir wissen, wie viel Atome von jedem Element in der Verbindung enthalten sind. So z. B. finden wir durch leichte Rechnung für die eben genannte Schwefelsäure den Procentgehalt von 65,306 Sauerstoff, 32,653 Schwefel und 2,040 Wasserstoff.

Bestimmung der Atom- und Molekulargewichte.

§. 10. Eine ausführliche Auseinandersetzung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Atomgewichte würde für den Zweck dieses Buches zu weit führen, und es soll nur bemerkt werden, daß dieselbe oft mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist, da das Atomgewicht eines Elementes nicht aus der Zusammensetzung einer einzelnen Verbindung, sondern nur durch Betrachtung der Zusammensetzung sehr vieler seiner Verbindungen mit annähernder Sicherheit gefunden werden kann. Von besonderer Wichtigkeit hierbei ist es, die Molekulargewichte möglichst vieler Verbindungen des betreffenden Elementes zu kennen, und auch diese können auf rein chemischem Wege nur in den seltensten Fällen gefunden werden. Nur mit Hülfe eines physikalischen Gesetzes sind wir im Stande, die Molekulargewichte aller derjenigen Verbindungen zu bestimmen, welche sich ohne Zersetzung in den gasförmigen Zustand überführen lassen, oder schon unter gewöhnlichen Verhältnissen sich in diesem befinden. Dies Gesetz ist das schon im Jahre 1811 von Avogadro aufgestellte, aber bis in die neuere Zeit fast unbeachtet gebliebene und sagt, daß die Räume, welche alle Körper in Gasform einnehmen (die Molekularvolumina) bei allen Verbindungen gleich groß sind. Das Molekularvolumen einer Verbindung wird gefunden, indem man das Molekulargewicht durch das specifische Gewicht dividirt. Beziehen wir das specifische Gewicht d irgend einer chemischen Verbindung in Gasform auf die Luft als Einheit und bezeichnen mit m das Molekulargewicht, so ergiebt sich die Formel

$$\frac{m}{d} = 28.\ 9$$

und aus dieser $m = 28.\ 9.\ d$

Die Zahl 28. 9 ist eine constante durch sehr genaue Versuche festbestimmte Größe. Nach dieser Formel finden wir also das Molekulargewicht einer Verbindung, wenn wir das specifische Gewicht ihres Gases (die Dampfdichte) mit der constanten Zahl 28, 9 multipliciren. Beziehen wir die Dampfdichte statt auf die atmosphärische Luft auf den Wasserstoff als Einheit, so finden wir, da die Luft 14,45 mal schwerer als Wasserstoff ist, einen weit einfacheren Ausdruck für das Molekulargewicht, nämlich

$$m = d\,.\,2$$

d. h. das specifische Gewicht aller Verbindungen in Gasform auf den Wasserstoff als Einheit bezogen, ist die Hälfte ihres Molekulargewichtes.

Die specifische Wärme kann ebenfalls zu einer, wenn auch nur annähernden Bestimmung des Atomgewichtes führen, da bei den meisten Elementen die specifische Wärme dem Atomgewicht umgekehrt proportional sich verhält. Bezeichnen wir mit a das Atomgewicht, mit w die specifische Wärme, so haben wir die Formel

$$a = \frac{6.\ 25}{w},$$

in welcher die Zahl 6. 25 ebenfalls eine durch Versuche gefundene constante Zahl ist, wenigstens haben sich für die Atomwärme der meisten Elemente Zahlen zwischen 6,0 und 6,5 ergeben.

Die für die Dampfdichte gefundenen Zahlen sind es nun ganz besonders gewesen, welche zu der Annahme geführt haben, daß die Atome vieler Elemente nicht im freien Zustande existiren können, sondern daß zwei oder mehr Atome zu einem Molekül vereinigt sind.

Formeln oder Zeichen für chemische Verbindungen und Processe.

§. 11. Die in der Tabelle dem Namen der einzelnen Elemente beigefügten Zeichen (Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen) dienen nicht allein zur Abkürzung für die Bezeichnung der Elemente, sondern, indem man die Zeichen mehrerer Elemente nebeneinander setzt, deutet man an, daß die betreffenden Elemente chemisch mit einander verbunden sind und bezeichnet durch beigefügte Zahlen die Menge der Atome, welche in einem Molekül der Verbindung enthalten sind. Die auf diese Weise entstandenen chemischen Formeln sind nicht nur Ausdrücke für die qualitative, sondern zu gleicher Zeit auch für die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen. So bedeutet z. B. die Formel für das Wasser H_2O, daß in demselben 2 Atome, also 2 Gewichtstheile Wasserstoff mit 1 Atom, 16 Gewichtstheilen Sauerstoff zu einem Molekül Wasser verbunden sind.

Häufig drückt man durch eine chemische Formel aus, in welcher Weise man sich die Atome in der Verbindung neben einander gelagert denkt; man unterscheidet diese Constitutionsformeln von den empirischen Formeln, welche nur die Zusammensetzung einer Verbindung angeben, wie wir dieselbe durch die Analyse erfahren. So z. B. drückt die empirische Formel für den Salpeter, NO_3K, aus, daß in demselben 1 Atom Stickstoff, 3 Atome Sauerstoff und 1 Atom Kalium enthalten sind, während die Constitutionsformel für denselben, $NO_2 . OK$, ausdrückt, daß das Stickstoffatom mit 2 Sauerstoffatomen direct, mit dem Kaliumatom aber nur durch Vermittlung eines Sauerstoffatoms verbunden ist.

Die chemischen Formeln dienen ferner dazu, uns ein Bild von den Vorgängen (Reactionen, chemischen Processen) zu geben, welche stattfinden, wenn zwei verschiedene Körper so auf einander einwirken, daß sie sich gegenseitig zersetzen und zur Bildung neuer Verbindungen Veranlassung geben. So findet z. B. bei dem in §. 2 erwähnten Vorgange, beim Uebergießen von Kalkspath mit einer Säure, z. B. Salzsäure eine chemische Umsetzung in der Weise statt, daß Chlorcalcium, Wasser und Kohlensäuregas gebildet werden. Wir drücken diesen Vorgang durch folgende Gleichung aus:

$$\underset{\text{Kohlensaures Calcium}}{C\,O_3\,Ca} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,(H\,Cl)} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{Ca\,Cl_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{C\,O_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2\,O}.$$

Diese Gleichung drückt aus, daß beim Zusammenkommen von 1 Molekül kohlensaurem Calcium (bestehend aus 12 Gewichtstheilen

Kohlenstoff, 48 Sauerstoff und 40 Calcium) mit 2 Molekülen Salzsäure (2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 71 Chlor), sich die 40 Calcium mit den 71 Chlor zu Chlorcalcium vereinigen, während die beiden Wasserstoffatome mit einem Atom (16 Gewichtstheilen) Sauerstoff zu Wasser zusammentreten und die anderen beiden Sauerstoffatome (32 Gewichtstheile) mit dem Kohlenstoffatom (12 Gewichtstheilen) zu Kohlensäure verbunden bleiben. Letztere entweicht dabei unter Aufbrausen in Gasform.

Atomigkeit oder Valenz der Elemente.

§. 12. Wie bereits früher (§. 7) bemerkt, sind die Zahlen für die Atomgewichte zu gleicher Zeit ein Ausdruck für die relativen Gewichtsmengen, nach denen sich die Elemente in Verbindungen gegenseitig vertreten (substituiren) können. Eine consequente Verfolgung aller durch diese Substitutionserscheinungen angeregter Fragen hat nun zu der Auffindung der Thatsache geführt, daß die Atome eines Elementes bei Verbindungen mit den Atomen eines andern Elementes eine verschiedene atombindende Kraft zeigen, mit anderen Worten, daß bei der gegenseitigen Vertretung der Elemente die Gleichwerthigkeit (Aequivalenz) nur für einzelne Gruppen derselben nach gleicher Atomenzahl stattfindet, daß die Glieder verschiedener Gruppen dagegen einander nach ungleicher, aber fest normirter Atomenzahl gleichwerthig sind, und daß auf derselben Norm auch das Zusammensetzungsverhältniß der Verbindungen beruht. Diese atombindende Kraft bezeichnet man als Werthigkeit, Atomigkeit oder Valenz.

Indem wir die übrigen Elemente mit dem Wasserstoff vergleichen, zeigt sich, daß 1 Atom desselben äquivalent ist 1 Atom Chlor, ebenso einem Atom resp. Jod, Brom, Fluor, Kalium, Natrium u. s. w. Wir rechnen daher alle diese Elemente zu der Gruppe der einatomigen Stoffe. Dagegen gehören immer 2 Atome Wasserstoff oder eines andern einatomigen Körpers dazu, um in einer Verbindung die Stelle zu ersetzen, welche 1 Atom Sauerstoff, ebenso 1 Atom Schwefel, Selen oder Tellur einnimmt. Diese Stoffe sind also zweiatomig.

In analogem Sinne sind Bor, Wismuth, Gold dreiatomig, Kohlenstoff und Silicium vieratomig u. s. w. Andere Elemente sind verschiedenwerthig und treten z. B. wie der Stickstoff bald drei- bald fünfatomig auf. Nimmt man die durch 1 Atom Wasserstoff repräsentirte Verwandtschaftsgröße als Verwandtschaftseinheit, so kann man sagen, O repräsentire 2, B 3, C 4 Verwandtschaftseinheiten.

Nach ihrer Werthigkeit geordnet, können wir folgende Gruppen von Elementen unterscheiden:

Einwerthige Elemente:

Wasserstoff	H	Jod	J
Chlor	Cl	Fluor	Fl
Brom	Br	Kalium	K
		Natrium	Na

Einwerthige Elemente:

Cäsium Cs
Rubidium Rb
Lithium Li
Silber Ag

Zweiwerthige Elemente:

Sauerstoff O
Schwefel S
Selen Se
Tellur Te
Baryum Ba
Strontium Sr
Calcium Ca
Magnesium Mg
Beryllium Be
Zink Zn
Cadmium Cd
Indium In
Kupfer Cu
Quecksilber Hg
Yttrium Y
Erbium Er
Cerium Ce
Lanthan La
Didym Di

Dreiwerthige Elemente:

Bor B
Wismuth Bi
Gold Au

Zwei- oder dreiwerthige Elemente:

Nickel Ni
Kobalt Co
Eisen Fe
Mangan Mn
Chrom Cr
Aluminium Al
Uran Ur

Vierwerthige Elemente:

Kohlenstoff C
Silicium Si
Titan Ti
Zirkonium Zr
Thorium Th

Zwei- oder vierwerthige Elemente:

Zinn Sn
Blei Pb
Platin Pt
Iridium Ir
Palladium Pd
Osmium Os
Rhodium Rh
Ruthenium Ru

Drei- oder fünfwerthige Elemente:

Stickstoff N
Phosphor P
Arsen As
Antimon Sb
Vanadin Vd
Niob Nb
Tantal Ta

Sechswerthige Elemente:

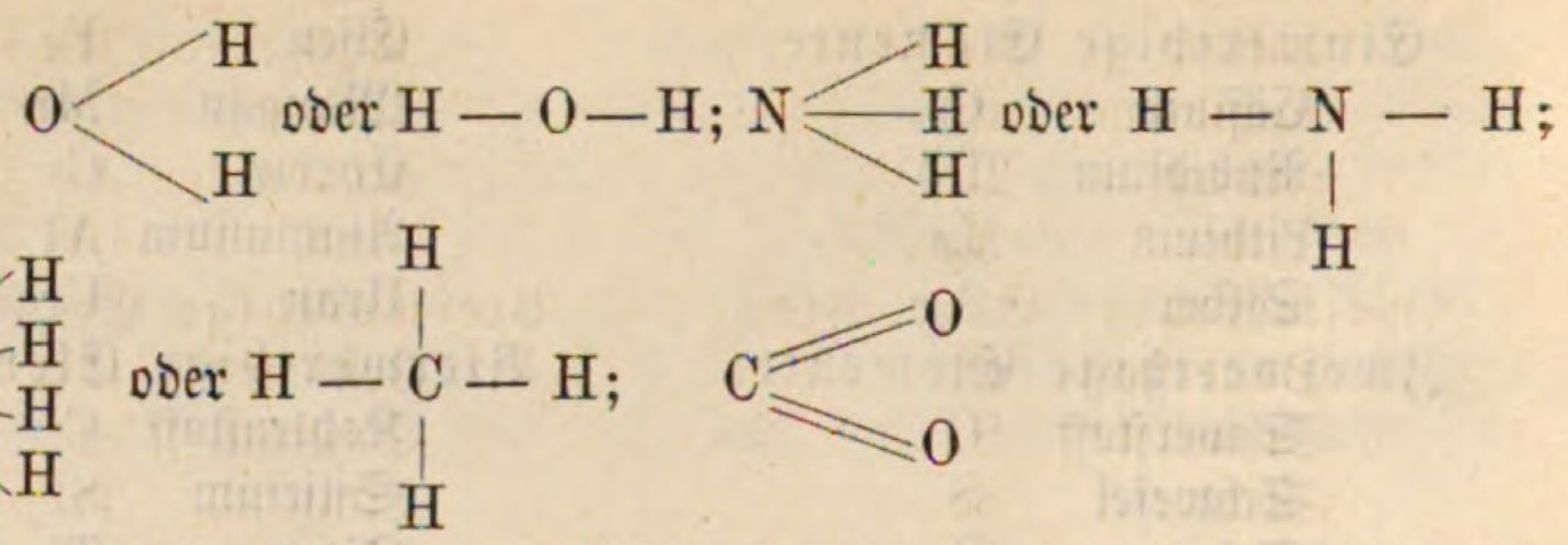
Wolfram Wo
Molybdän Mo

Die Atomigkeit eines Stoffes wird ausgedrückt durch eine entsprechende Anzahl von Strichen über oder neben seinem Zeichen, oder durch römische Zahlen über dem letztern;

z. B. $\overset{|}{H}$, H— oder $\overset{I}{H}$; $\overset{||}{O}$, O= oder $\overset{II}{O}$; $\overset{||||}{C}$, $C\equiv$ oder $\overset{IV}{C}$

In analoger Weise kann man durch Linien die Anzahl von Verwandtschaftseinheiten bezeichnen, durch welche ein Atom eines Elementes in einer Verbindung mit einem oder mehreren Atomen eines anderen zusammengehalten wird;

z. B.



§. 13. Sind in einer chemischen Verbindung die Verwandtschaftseinheiten der einzelnen Elemente unter einander vollständig ausgeglichen, so bezeichnet man die Verbindung als eine **gesättigte**, ist dies nicht der Fall, so heißt sie **ungesättigt**.

In den ungesättigten Verbindungen, die man auch als **Radicale** bezeichnet, sind stets noch eine oder mehrere Verwandtschaftseinheiten übrig, deren Zahl der Atomengruppe die entsprechende Werthigkeit verleiht. Die Gruppe NO_2 z. B. muß einwerthig sein; es kann daher die in ihr noch freie Verwandtschaftseinheit gesättigt werden durch ein Atom eines einwerthigen Elementes (NO_2 K) oder auch durch eine andere einwerthige Atomengruppe (NO_2 OH = NO_3 H = Salpetersäure). Die Gruppe SO_2 muß zweiwerthig sein, da durch das zweiwerthige Schwefelatom nur zwei von den vier in den beiden Sauerstoffatomen vorhandenen Verwandtschaftseinheiten ausgeglichen sind; u. s. w.

Erster Abschnitt.

Die nichtmetallischen Elemente.

§. 14. Von den 63 einfachen Körpern, die man bis jetzt als solche aufgefunden hat, sind viele von so beschränktem Vorkommen und stehen insbesondere zu den Erscheinungen in der Landwirthschaft in so gar keiner Beziehung, daß wir sie uns höchstens dem Namen nach zu bemerken haben. Die am allgemeinsten verbreiteten Stoffe sind zugleich diejenigen, welche in die Oekonomie der lebenden und todten Natur allenthalben eingreifen, deren Studium uns daher Aufschluß zu geben vermag über die uns umgebenden mit unserer Existenz im nächsten Zusammenhange stehenden Erscheinungen. Sie sind in der uns umgebenden Luft, im Wasser, in der Ackererde, im thierischen und pflanzlichen Körper, in den Nahrungsmitteln, im Dünger etc. enthalten. Durch ihre allgemeine Verbreitung sind die Bedingungen der animalischen und vegetabilischen Existenz allenthalben auf die mannichfaltigste Weise über die Erdoberfläche ausgetheilt.

Wir könnten die Elemente in einer Ordnung und Reihenfolge abhandeln, welche von ihrer Verbreitung und Wichtigkeit entlehnt wäre, oder könnten Eintheilungsprincipien befolgen, worin wir einen Maßstab für die Beziehung jedes Stoffes zur Pflanzen- und Thierproduction fänden. Hierdurch würden wir jedoch mehr oder weniger den Weg verlassen müssen, der uns allmälig von den einfachsten chemischen Erscheinungen auf einen immer höhern Standpunkt in der Wissenschaft führt; wir würden vielleicht unser Hauptziel, die Grundsätze der Wissenschaft kennen zu lernen, von denen aus allein die wahre und gründliche Erkenntniß der durch die Wissenschaft zu entwickelnden praktischen Principien möglich ist, minder vollkommen erreichen. Darum schließen wir uns der Anordnung und Eintheilung an, welche mit geringen Modificationen schon seit langer Zeit für wissenschaftliche Lehrbücher und Lehrvorträge angenommen ist, und wonach wir die Elemente zunächst eintheilen in Nichtmetalle oder Metalloide und Metalle.

Beide Hauptabtheilungen zerfallen wieder in besondere Gruppen, deren einzelne Glieder nach ihren chemischen Eigenschaften zusammen gehören, auch wohl durch einen einzelnen Körper allein repräsentirt sein

können. — Eine eigentliche Grenze ist zwischen den Metallen und Metalloiden nicht zu ziehen: obschon bei den meisten Elementen nicht zweifelhaft sein kann, welcher Abtheilung sie zugezählt werden müssen, wenn überhaupt das ganze Eintheilungsprincip fortbestehen soll; so ist doch die Sonderung bei mehreren dadurch erschwert, daß dieselben nach Maßgabe des Glanzes, des Wärme- und Elektricitäts-Leitungsvermögens den Metallen angehören, in ihren chemischen Eigenschaften aber sich unzweideutigen Metalloiden nahe anschließen; oder nach einzelnen physikalischen Eigenschaften gehören sie zu den Metallen, nach anderen zu den Metalloiden u. s. w. — Indem wir den vorwaltenden Charakter entscheiden lassen, zählen wir folgende 15 Elemente zu den Metalloiden:

1) Sauerstoff.
2) Wasserstoff.
3) Stickstoff.
4) Kohlenstoff.
5) Bor.
6) Kiesel.
7) Schwefel.
8) Selen.
9) Tellur.
10) Phosphor.
11) Arsen.
12) Chlor.
13) Brom.
14) Jod.
15) Fluor.

Diese Reihenfolge ist zum Theil nur dadurch gerechtfertigt, daß uns darin die für das organische Leben und für den ganzen Haushalt der Natur wichtigsten Stoffe zuerst begegnen.

Der Sauerstoff (Oxygenium).

Zeichen: O, Atomgewicht = 16.

§. 15. Von Priestley 1774, und unabhängig davon 1775 von Scheele entdeckt, wird er mit Recht an die Spitze der ganzen Chemie gestellt, da seine Entdeckung und die Folgerungen, die sich daraus ergaben, gegen Ende des vorigen Jahrhunderts den Ausgangspunkt für die Begründung der Chemie als Wissenschaft bildeten. Aber auch wenn ihm dies Verdienst nicht gebührte, so müßten wir ihm die erste Stelle unter den Elementen anweisen, da er am verbreitetsten von allen ist, und vermöge seiner chemischen Eigenschaften tief in die Stoffmetamorphose der Körper eingreift. Der feste Theil der Erdrinde enthält wenigstens $1/3$ seines Gewichtes Sauerstoff in chemischer Verbindung, das Wasser enthält beinahe 89, die atmosphärische Luft 23 Gewichtstheile desselben. Die Bestandtheile des thierischen und pflanzlichen Körpers sind größtentheils Sauerstoffverbindungen.

Einige Sauerstoffverbindungen verlieren den Sauerstoff ganz oder theilweise unter dem zersetzenden Einfluß einer höhern Temperatur. Es beruhen hierauf die gewöhnlichen Methoden zur Darstellung von reinem Sauerstoff, wie wir ihn zum Studium seiner Eigenschaften sowie zu anderweitigen chemischen Versuchen und auch wohl zu technischen Zwecken bedürfen. Sehr geeignet, um sich einige der instructivsten Anschauungen für das Verständniß der ersten Grundlehren der Chemie zu verschaffen, ist der Versuch der Darstellung von Sauerstoff durch Glühen des rothen Quecksilberoxyds. — Oxyde nennen wir überhaupt alle Verbindungen des Sauerstoffs mit anderen Elementen, insbesondere aber die meisten seiner Verbindungen mit den Metallen. Der Name Oxyd ist entlehnt von dem griechischen Worte ὀξύς, sauer. Man beobachtete nämlich bald nachdem man den Sauerstoff kennen gelernt hatte, daß er gewisse Stoffe, indem er sich mit ihnen verbindet, zu Säuren mache, z. B. den Schwefel, Phosphor und andere; man glaubte, daß er in den Säuren (die nähere Erklärung dieses Begriffes folgt später), einen vorwaltenden Bestandtheil bilde; daher denn, nachdem diese Ansicht über seine Bedeutung festgewurzelt war, er den Namen Oxygenium, säureerzeugender Stoff oder Sauerstoff erhielt, und daher auch die anderen nicht sauren Verbindungen desselben Oxyde benannt wurden.

Von den Metallen haben einige so geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, daß ihre Oxyde durch bloße Hitze vollständig zerlegt werden können. Es sind dies die sogenannten edlen Metalle, zu denen nach dieser Definition außer Gold, Silber, Platin auch das Quecksilber gehört. Das Bleioxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxyd dagegen sind Beispiele von Metalloxyden, welche selbst in starker Glühhitze ihren Sauerstoff nicht abgeben. Für unseren vorliegenden Versuchszweck zieht man unter den Oxyden der edlen Metalle das Quecksilberoxyd vor, weil es sich leicht darstellen läßt und weil man den Proceß seiner Zerlegung klar übersehen kann.

Verbindet man den Schnabel einer Retorte, in der 10 Gramm Quecksilberoxyd enthalten sind, luftdicht mit dem einen Tubulus einer tubulirten Vorlage, in deren anderen Tubulus ein Glasrohr, gleichfalls luftdicht, eingepaßt ist, so daß das Glasrohr vermittelst einer knieförmigen Biegung mit seinem Ende in ein mit Wasser gefülltes Gefäß hineinreicht; so wird beim Erwärmen der Retorte mittelst einer Spirituslampe zuerst die in der Retorte enthaltene Luft durch die Hitze ausgedehnt, und ein dieser Ausdehnung entsprechender Theil derselben zu der Mündung des Glasrohrs (ein zu solchem Zweck benutztes Glasrohr heißt Entbindungsrohr) herausgedrängt. Man bemerkt die Luft durch ihr Emporsteigen in dem Wasser, in welches das Entbindungsrohr hineinragt, und kann sie in ein mit Wasser gefülltes und mit der Mündung nach unten gekehrtes cylindrisches Glasgefäß eintreten lassen, aus welchem sie das Wasser allmälig verdrängt. Nach einiger Zeit läßt das Hervorkommen von Luftblasen nach, und beginnt erst dann wieder lebhafter, wenn das Quecksilberoxyd so stark erhitzt ist, daß es sich zu zersetzen anfängt. Die braune Farbe, welche es während dem annimmt, ist eine blos physische Veränderung; sie geht wieder in Roth über, sobald die Hitze gemindert

wird. Während die beim Beginn des Erwärmens ausgetriebene Luft nur ein durch die Wärme ausgedehnter Antheil der ursprünglich in der Retorte gewesenen atmosphärischen Luft war, rührt die später sich entwickelnde aus dem zersetzten Quecksilberoxyd her. — Die Zersetzung des Quecksilberoxyds erkennt man nicht nur an der reichlicheren und regelmäßig fortgehenden Luftentwickelung, sondern auch an dem metallischen Quecksilber, welches zuerst den Hals der Retorte wie ein Spiegel inwendig überzieht, später sich zu Tropfen vereinigt, und in die Vorlage herabfließt.

Modificirt man den Versuch so, daß man das Gewicht des Quecksilbers und das Volumen des von demselben getrennten Sauerstoffgases genau bestimmen kann; so erhält man aus 10 Gramm Quecksilberoxyd 9,26 Gramm Quecksilber und etwas über 517 Cubikcentimeter Sauerstoff, dessen Gewicht 0,74 Gramm beträgt. Es kommen also auf 16 Gramm Sauerstoff 200 Gramm Quecksilber. Dies entspricht den Atomenzahlen beider, und wir folgern daher: im Quecksilberoxyd sei 1 Atom Quecksilber mit 1 Atom Sauerstoff verbunden. — Dasselbe proportionale Verhältniß muß sich bei jeder Wiederholung des Versuchs ergeben, da es zu den wesentlichen Charakteren der chemischen Verbindungen gehört, nach unabänderlichen Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt zu sein.

Das aus dem Quecksilberoxyd abgeschiedene oder sonst rein dargestellte Sauerstoffgas läßt sich leicht von der atmosphärischen Luft, der es dem Ansehen nach vermöge seiner Farblosigkeit gleicht, unterscheiden: man braucht nur einen glimmenden Holzspahn hineinzutauchen; derselbe entflammt sogleich mit glänzendem Lichte, und die so eingeleitete lebhaftere Verbrennung setzt sich noch kurze Zeit fort.

Um größere Mengen Sauerstoffgas darzustellen, bedient man sich entweder des Braunsteins oder des chlorsauren Kaliums. Der erstere ist eine Verbindung des Mangans mit Sauerstoff, nach dem Verhältniß von 2 Atomen Sauerstoff auf 1 Atom Metall ($Mn\ O_2$) zusammengesetzt. Seiner chemischen Natur nach gehört er zu den Superoxyden; darunter versteht man Sauerstoffverbindungen, welche weder selbst Säuren sind, noch sich mit Säuren verbinden können, außer wenn sie zuvor einen Theil ihres Sauerstoffs abgegeben haben. Zwei von den Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff haben basische Eigenschaften, d. h. können sich mit Säuren zu Salzen vereinigen, nämlich das Manganoxyd, bestehend aus 2 Atomen Mangan und 3 Atomen Sauerstoff ($Mn_2\ O_3$), und das Manganoxydul, bestehend aus 1 At. Mangan und 1 At. Sauerstoff ($Mn\ O$). Beide Oxyde verbinden sich auch unter einander; diese Verbindung ($Mn_3\ O_4$) entsteht, wenn das Mangansuperoxyd stark geglüht wird. Da sie auf 3 At. Mangan 4 At. Sauerstoff enthält, der Braunstein dagegen auf 3 At. Mangan 6 At. Sauerstoff; so beträgt die Quantität des Sauerstoffs, welche aus dem Mangansuperoxyd durch Glühen ausgetrieben wird, $^2/_6$ oder $^1/_3$ seines gesammten Sauerstoffgehaltes, d. i. ungefähr 12 Gewichtsprocente. Diese Ausbeute berechnet sich ganz einfach aus den angeführten Atomenverhältnissen: dem Verhältniß von 1 At. Mangan auf 2 At. Sauerstoff

entspricht das Gewichtsverhältniß 55 : 32; in 55 + 32 d. i. in 87 Gewichtstheilen Mangansuperoxyd sind also 32, oder in 100 Theilen 36,8 Sauerstoff enthalten; der dritte Theil hiervon ist 12,26. Eine solche Ausbeute ist aber nur zu erzielen unter Bedingungen, welche gewöhnlich unvollkommen erfüllt werden; es muß der Braunstein reines Mangansuperoxyd sein, und beim Glühen muß eine hinreichend hohe und hinreichend lang andauernde Temperatur einwirken. Der letzteren Bedingung wäre leicht zu entsprechen; dagegen ist der käufliche Braunstein immer mehr oder weniger verunreinigt mit Stoffen, welche die Ausbeute an Sauerstoff beschränken, oder das Gas wohl gar verunreinigen, z. B. mit Kohlensäure. Es ist schon ein recht guter Braunstein, welcher beim Glühen 10 Gewichtsprocente Sauerstoff liefert; 1 Kilogramm desselben würde also 100 Gramm geben. 1,4298 Gr. Sauerstoff nehmen im gasförmigen Zustande bei 0° und dem mittleren Barometerstande den Raum von 1 Liter ein, 100 Gr. also fast 70 Liter.

Wo es darauf ankommt, daß das Sauerstoffgas rein sei von den Beimengungen, mit denen das aus dem Braunstein dargestellte häufig verunreinigt ist, wendet man als Material zur Gewinnung desselben am zweckmäßigsten das chlorsaure Kalium an, ein Salz, dessen Benutzung zu diesem Zwecke sich zugleich dadurch empfiehlt, daß es ohne zu theuer zu sein nicht die schwerfälligen eisernen Erhitzungsapparate wie der Braunstein erfordert; seine Zersetzung kann vielmehr schon in Glasretorten und bei einer mäßigen Weingeistflamme vorgenommen werden. Das chlorsaure Kalium besteht aus 1 At. Chlor, 3 At. Sauerstoff und 1 At. Kalium ($Cl\,O_3\,K$), enthält also 39,18 Gewichtsprocente Sauerstoff. Aus 1 Kilogr. des Salzes kann man daher, da es beim Glühen seinen sämmtlichen Sauerstoff abgiebt (wobei Chlorkalium zurückbleibt) 392,8 Gr. Sauerstoff oder 274,68 Liter dieses Gases erhalten; welche Ausbeute in der That annähernd erreicht zu werden pflegt.

Die Entwickelung des Sauerstoffgases geht bei gleichmäßig fortgesetztem Erhitzen des chlorsauren Kaliums nicht regelmäßig vor sich, da der Vorgang des Zersetzungsprocesses theils chemisch kein so einfacher ist, theils nach Maßgabe der Vermehrung des bei der Zersetzung entstehenden schwer schmelzbaren Chlorkaliums und des als intermediäres Produkt auftretenden überchlorsauren Kaliums das anfangs dünnflüssige Salzgemisch immer zähflüssiger wird. Durch Beimischung von etwas Mangansuperoxyd, Kupferoxyd oder Kobaltoxyd wird die Abscheidung des Sauerstoffs aus dem erhitzten chlorsauren Kalium befördert und gleichförmiger gemacht. Diese Stoffe erleiden dabei selbst keinerlei Veränderung; durch ihre Contactwirkung modificiren sie nur das Affinitätsverhältniß der bei dem chemischen Processe concurrirenden Elemente.

Zu den sauerstoffreichen Salzen, welche beim Erhitzen Sauerstoff abgeben, gehört auch der Salpeter ($N\,O_3\,K$); die Zersetzung erfordert aber eine stärkere Hitze und liefert in den späteren Stadien ein mit Stickstoffgas gemengtes Sauerstoffgas.

Als in theoretischer Beziehung belehrend verdient noch folgende Methode der Darstellung erwähnt zu werden.

Der Braunstein, der beim starken Glühen $^1/_3$ seines Sauerstoffs verliert, giebt die ganze Hälfte desselben schon bei mäßiger Hitze ab, wenn er mit Schwefelsäure gemischt ist. Die Schwefelsäure hat die Zusammensetzung $S\,O_4\,H_2$; kommt diese mit Mangansuperoxyd ($Mn\,O_2$) zusammen, so bildet sich schwefelsaures Manganoxydul ($S\,O_4\,Mn$), indem das zweiwerthige Manganatom an die Stelle der beiden Wasserstoffatome tritt, welche sich mit dem einen der beiden im Mangansuperoxyd enthaltenen Sauerstoffatome zu Wasser ($H_2\,O$) verbinden, während das andere Sauerstoffatom frei wird. Der Proceß verläuft nach folgender Gleichung:

$$S\,O_4\,H_2 + Mn\,O_2 = S\,O_4\,Mn + H_2\,O + O.$$

§. 16. Das Auffammeln und Messen der Gase ist eine bei chemischen Versuchen häufig vorkommende Operation; weshalb Einiges hier darüber bemerkt werden soll. Verbindet man den Schnabel einer Retorte luftdicht mit einem leeren Kautschukballon oder einer Blase, so geht das aus der Retorte entwickelte Gas in diesen Behälter über, zugleich aber die Luft, womit der leere Raum in der Retorte gefüllt war; außerdem mengt sich das Gas mit dem Residuum von Luft, welche sich noch in dem durch Zusammendrücken unvollständig entleerten Ballon befand. Das Gas wird daher auf diese Weise nicht frei von Luft angesammelt werden können. Für manche Zwecke ist eine solche Verunreinigung ohne Nachtheil, und auch im Uebrigen kann diese Art der Ansammlung des Gases ganz zweckentsprechend für die davon zu machende Verwendung sein. Indem man den aufgeblähten Ballon mit Gewichten beschwert und das Gas aus einem nach Bedürfniß geöffneten Hahne ausströmen läßt, ist die Reichlichkeit des Ausströmens genügend regulirt. Beim Experimentiren mit Gasen, um ihre Eigenschaften zu studiren, bedient man sich gewöhnlich eines Flüssigkeitsbehälters, einer pneumatischen Wanne. Aus der Mündung des Gasentwickelungsapparates oder des mit demselben luftdicht verbundenen Entbindungsrohres treten die Gasblasen durch die Flüssigkeit hindurch in ein mit derselben Flüssigkeit gefülltes und mit dem nach unten gekehrten offenen Ende untergetauchtes Glasgefäß, aus welchem die Flüssigkeit durch das emporsteigende Gas allmälig verdrängt wird. Statt des Wassers ist in manchen Fällen nur Quecksilber anwendbar, da viele Gase vom Wasser reichlich absorbirt oder selbst chemisch verändert werden. Besondere Behälter von der Einrichtung, daß Gase nicht blos bequem und sicher darin angesammelt, sondern auch nach Bedürfniß in andere Gefäße übertragen oder sonst verwendet werden können, nennt man Gasometer.

Zur Messung von Gasmengen sind die gewöhnlichen Gasometer nur unvollkommene Werkzeuge. Wo es sich um genaue Messungen handelt, braucht der Versuch meistens nur im kleinen Maßstabe ausgeführt zu werden, und erfordert theils die Benutzung besonders sorgfältig graduirter Meßröhren, theils Anwendung aller Hülfsmittel, um den Einfluß des Druckes, unter welchem sich das Gas befindet, und der Temperatur ermitteln zu können. Ist in Berührung mit dem Gase Wasser oder ein anderer bei der vorhandenen Temperatur verdampfender Körper, so muß

die durch dessen Dämpfe bewirkte Ausdehnung gleichfalls in Anrechnung gebracht werden. Kennt man das specifische Gewicht eines Gases, so läßt sich mit Zugrundelegung des Gewichtes eines bestimmten Volumens trockener atmosphärischer Luft von 0° und unter dem mittleren Luftdrucke im Niveau des Meeres (760 Millimeter Quecksilberhöhe) aus dem durch die Messung gefundenen Volumen des Gases sein Gewicht erfahren. Ein Gramm trockene atmosphärische Luft nimmt bei 0° und dem mittleren Barometerstande von 760 Millimeter den Raum von 773 Cubikcentimeter ein. Letztere Zahl hat man mit 1,106, d. i. dem specifischen Gewichte des Sauerstoffgases, zu dividiren, um das Volumen von 1 Gr. Sauerstoffgas gleichfalls bei 0° und 760 Millimeter Druck zu erfahren. Diejenigen, welche sich über Alles, was Gasmessung betrifft, näher unterrichten wollen, finden in dem diesen Gegenstand behandelnden Werke von Bunsen „Gasometrische Methoden" die ergiebigste Auskunft.

Die physikalischen Eigenschaften der Stoffe im Allgemeinen und des Sauerstoffs insbesondere.

§. 17. Der unmittelbaren Wahrnehmung bietet der Sauerstoff keine auffallenden Eigenschaften dar: er erscheint uns äußerlich nicht anders als die atmosphärische Luft, welche 20,96 Volumprocente desselben enthält.

Zu genauerer Charakterisirung eines Körpers, sein physikalisches Verhalten betreffend, haben wir uns eine Anzahl Fragen zu beantworten. Dieselben erstrecken sich zunächst auf seinen Aggregatzustand; ob er also fest, flüssig oder luftförmig sei; und wie diese Zustände durch Wärme, Druck, Anziehung von fremden Körpern u. s. w. modificirt werden. Sofern der Körper fest ist, interessirt uns die Art der Anordnung seiner Theile und ihr Cohäsionsverhältniß, wodurch eine bestimmte krystallinische Gestaltung oder die Unkrystallinität (der amorphe Zustand), ferner seine Härte, Festigkeit, Elasticität bedingt ist. Die aus seinen Adhäsionswirkungen gegen andere Körper hervorgehenden Löslichkeits-, Capillaritäts- rc. Verhältnisse gehören um so mehr hierher, als dadurch nicht selten das besondere chemische Verhalten desselben modificirt ist, auch seine agronomische Bedeutung und seine Beziehung zum pflanzlichen und thierischen Organismus davon wesentlich abhängig sein kann. Wir werden ferner bei jedem festen Körper nach dem Temperaturgrade zu fragen haben, bei welchem er schmilzt, und wobei er aus dem geschmolzenen Zustande in den festen zurückkehrt. Außerdem kommt bei diesen Aggregatveränderungen das Gebunden- und Freiwerden der Wärme wesentlich in Betracht. — Flüssigkeiten werden auf den Grad der Consistenz und was sonst auf ihre Molekularverhältnisse Bezug hat, also auf Capillarität, Endosmose, Diffusion, ferner wie sie sich als Auflösungsmittel gegen andere Flüssigkeiten, feste und luftförmige Stoffe verhalten, zu prüfen sein. Bei den auf die Aenderung des Aggregatzustandes gerichteten Untersuchungen kommt namentlich der Siedepunkt, seine Ab-

hängigkeit von der Zusammensetzung und die Tension der Dämpfe bei Temperaturen unterhalb und jenseits des bei gewöhnlichem Luftdrucke beobachteten Kochpunktes in Betracht. Gasförmige Körper behaupten diesen Aggregatzustand entweder dauernd, oder sie sind coërcibel, d. h. sie werden durch die uns zu Gebote stehenden Mittel der Temperaturverminderung und Zusammendrückung tropfbar flüssig. — Außer den mit der Aenderung des Aggregatzustandes im Zusammenhange stehenden Beziehungen jedes Stoffes zur Wärme ist zu berücksichtigen seine specifische Wärme und deren Verhältniß zum Atomgewichte (§. 10), ferner die Art, wie er die ihm mitgetheilte Wärme leitet, Wärmestrahlen reflectirt und durch seine Masse hindurchgehen läßt; besonders aber auch die Wärmemengen, welche bei seiner chemischen Verbindung mit andern Körpern frei oder, wenn er selbst zusammengesetzt ist, bei seiner Zersetzung gebunden werden. — Das Gewicht betreffend, so interessirt uns immer zunächst das specifische Gewicht, neben welchem wir auch die absolute Gewichtsmenge eines als Einheitsmaß dienenden bestimmten Volums anzugeben pflegen. Hieran knüpfen sich Untersuchungen über den Zusammenhang des specifischen Gewichtes mit chemischen Verhältnissen; so namentlich bei Gasen, indem wir, wenn sie zusammengesetzt sind, ihr Volum mit demjenigen der darin enthaltenen gasförmigen Elemente vergleichen; bei festen und tropfbar flüssigen Körpern, indem wir das specifische Gewicht derselben mit dem Atomgewichte, der Gruppirung der Atome, der specifischen Wärme rc. zusammenstellen. — Das Verhalten zum Lichte macht ein näheres Eingehen auf Farbe, Durchsichtigkeit, Glanz, Lichtbrechung, Polarisation und die chemischen Verhältnisse nothwendig, welche bei dem betreffenden Stoffe durch das Licht hervorgerufen werden. — In Bezug auf Elektricität interessirt hauptsächlich das Leitungsvermögen und bei zusammengesetzten Körpern die Art, wie sie sich unter dem zersetzenden Einflusse der sie durchströmenden Elektricität verhalten. — Die Beziehungen der Stoffe zum Magnetismus sind bisher nur in beschränkter Weise in das Gebiet chemischer Beobachtungen herbeigezogen worden. Erst seitdem man angefangen hat, die diamagnetischen Erscheinungen zu verfolgen, ist die Erkenntniß des Zusammenhangs dieser Naturkraft mit chemischen Verhältnissen in Aussicht gestellt. — Die Schallverhältnisse bieten dem Chemiker keinen irgendwie bedeutenden Anküpfungspunkt dar, um ihnen für gewöhnlich sein Interesse zuzuwenden.

Wenn von den physikalischen Eigenschaften der Stoffe die Rede ist, so pflegt man auch die Wirkung auf den Geruchs- und Geschmacks-Sinn mit anzuführen; es wäre jedenfalls richtiger, diese Beziehungen wenigstens nicht als physikalische zu bezeichnen, sie vielmehr unter die besondere Rubrik der physiologischen Verhältnisse zu bringen.

Es werden in diesem Lehrbuche an jedem einzelnen Stoffe nur diejenigen von seinen physikalischen Eigenschaften angeführt werden, welche entweder in besonderem Grade dazu dienen, ihn zu charakterisiren, oder welche unsern agronomischen Standpunkt mehr berühren.

§. 18. Der Sauerstoff ist uns in freiem Zustande nur als Gas

bekannt, wir rechnen ihn also zu den incoërciblen Gasarten, nachdem es nicht gelungen ist, durch einen Druck von vielen hundert Atmosphären oder durch die uns zu Gebote stehenden niedrigsten Temperaturgrade ihn in tropfbarflüssigen Zustand zu versetzen. — Sein specifisches Gewicht ist nach den zuverlässigsten Ermittelungen = 1,10561. Das Gewicht eines Liters beträgt bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand = 1,4298 Gramm.

Von festen Oberflächen wird Sauerstoff stärker angezogen, als der andere Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft; diese Absorption wird namentlich bemerkbar, wenn der feste Stoff durch seine Vertheilung in kleinem Raume eine große Oberfläche darbietet; sie wirkt wie eine drückende Kraft und veranlaßt daher eine Verdichtung des Gases in den Poren lockerer Körper. — Auch durch Löslichkeit in Wasser übertrifft er den Stickstoff. 100 Raumtheile Wasser lösen bei + 6° C. 4, 6, bei 19° 3,45 Volumina (auf 0° und mittleren Barometerstand reducirt) Sauerstoffgas, während die Löslichkeit des Stickstoffgases noch nicht halb so groß ist. Durch poröse Stoffe sowohl wie durch Wasser kann daher die Uebertragung von Sauerstoff aus der Luft auf Körper, mit denen er sich verbindet, unterstützt werden. — Von den auf das Licht bezüglichen Eigenschaften des Sauerstoffs bemerken wir nur seine, wenigstens bei kleinen Dimensionen so erscheinende, Farblosigkeit und das Lichtbrechungsvermögen; das letztere ist geringer als dasjenige der atmosphärischen Luft; wird das Brechungsverhältniß aus dem leeren Raum in die atmosphärische Luft durch die Zahl 1,000294 ausgedrückt, so ist es für Sauerstoffgas 1,000272 (für Wasser = 1,336).

Die specifische Wärme des Sauerstoffgases ist auf diejenige eines gleichen Gewichtes Wasser von 0° bezogen = 0,2175.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß der Sauerstoff der magnetischen Erregung und Anziehung fähig ist.

Chemische Eigenschaften des Sauerstoffs.

§. 19. Der ausgezeichnetste chemische Charakter des Sauerstoffs ist seine große Verwandtschaft zu den meisten übrigen Elementen. Aus dieser Neigung, sich mit andern Stoffen zu verbinden, und aus seiner allgemeinen Verbreitung über die ganze Erdoberfläche geht die wichtige Rolle hervor, welche er im Haushalte der Natur spielt. Hierzu kommt die überwiegende Masse und Zahl von Sauerstoffverbindungen unter den die Erdrinde zusammensetzenden Bestandtheilen, und die gegenseitigen chemischen Beziehungen derselben.

Es sind Verbindungen des Sauerstoffs mit allen andern Elementen, Fluor ausgenommen, bekannt. Sie alle werden mit dem allgemeinen Namen Oxyde bezeichnet, jedoch verhalten sich die Oxyde der verschiedenen Elemente wieder sehr verschieden, so daß z. B. die Oxyde der Metalloide zu denen der Metalle in einem gewissen polaren Gegensatz zu einander stehen. Erstere sind hauptsächlich Säuren, letztere Basen; beide haben

eine große Verwandtschaft zu einander und treten, gewöhnlich unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, zu Salzen zusammen. Die Begriffsentwickelung von Säuren, Basen und Salzen kann erst später gegeben werden. Die Ausdrücke starke oder schwache Säure, starke oder schwache Base drücken den relativen Grad der Verwandtschaft beider Gruppen zu einander aus.

Einige Körper vereinigen sich nur in einem einzigen Verhältniß mit Sauerstoff, z. B. das Zink; von vielen andern kennen wir mehrere in ihrem Verhalten von einander abweichende Sauerstoffverbindungen. Ausgezeichnet in dieser Beziehung ist das Mangan, welches sich in fünf verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbindet; alle diese Verbindungen haben verschiedene Eigenschaften: das Manganoxydul z. B. ist eine starke Basis, die Mangansäure eine ziemlich starke Säure; das Mangansuperoxyd hat einen indifferenten Charakter: es ist weder Säure noch Basis.

Existiren von einem und demselben Stoffe 2 Sauerstoffverbindungen, die beide basische Eigenschaften haben, so führt diejenige, der die größere Sauerstoffmenge zukommt, die Bezeichnung Oxyd, die andere Oxydul (das Diminutivum von Oxyd). Vom Eisen haben wir ein Eisenoxyd ($Fe_2 O_3$) und ein Eisenoxydul ($Fe O$). Beide verbinden sich mit Säuren zu Salzen, so daß wir Eisenoxydsalze und Eisenoxydulsalze haben. Vom Zink ist die eine uns bekannte Sauerstoffverbindung ($Zn O$) analog dem Eisenoxydul zusammengesetzt und hat auch ganz ähnliche chemische Eigenschaften wie dieses, führt aber, da ihr keine höher oxydirte basische Verbindung gegenübersteht, den Beinamen Oxyd, heißt also Zinkoxyd. — Sind mehr als 2 basische Sauerstoffverbindungen von einem Elemente bekannt, so führt diejenige Verbindung, welche weniger Sauerstoff enthält als das Oxydul, den Namen Suboxyd, diejenige, welche mehr Sauerstoff enthält als das Oxyd, den Namen Superoxyd.

Aehnliche Unterschiede, wie zwischen Oxyden und Oxydulen, haben wir bei den Säuren zu bemerken; nur ist hier die Sache und mit ihr die Nomenclatur weniger einfach. — Gewöhnlich bezeichnet man 2 saure Verbindungen eines und desselben Körpers ähnlich wie die beiden Säuren des Schwefels, die schweflige Säure und die Schwefelsäure. Die erstere, welche aus 1 Atom Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff besteht ($S O_2$) verwandelt sich in Schwefelsäure ($S O_3$), indem noch ein drittes Sauerstoffatom hinzutritt. Die Endung ig entspricht also der geringeren Sauerstoffmenge. — Auch nimmt man, wo noch mehr als 2 saure Verbindungen von Sauerstoff mit einem Körper vorkommen, die Vorsetzwörter über und unter mit zu Hülfe. Wir haben z. B. zwischen der Schwefelsäure und der schwefligen Säure eine Unterschwefelsäure ($S_2 O_5$), welche $1/6$ Sauerstoff weniger als die Schwefelsäure und $1/4$ Sauerstoff mehr als die schweflige Säure enthält. Die unterschweflige Säure ($S_2 O_2$) enthält nur halb so viel Sauerstoff als die schweflige Säure. — Die Uebermangansäure ($Mn_2 O_7$) enthält $1/8$ Sauerstoff mehr als die Mangansäure ($Mn O_4$).

§. 20. Den Proceß oder Act der chemischen Verbindung eines

Körpers mit Sauerstoff nennen wir seine Oxydation. Ihr steht gegenüber die Desoxydation oder die Ausscheidung des Sauerstoffs aus einer Sauerstoffverbindung; ein Beispiel hiervon haben wir bei der Zersetzung des Quecksilberoxyds kennen gelernt.

Die Oxydation eines Körpers kann entweder so geschehen, daß freier gasförmiger Sauerstoff sich damit vereinigt, z. B. beim Eisen, wenn es an der Luft rostet, beim Blei und Zinn, wenn sie im geschmolzenen Zustande dem Zutritt der Luft preisgegeben sind und sich dabei in Bleiglätte (Bleioxyd) resp. Zinnasche (Zinnoxyd) verwandeln; oder es nimmt die zu oxydirende Substanz den Sauerstoff von einem andern Körper, an den er mit geringerer Verwandtschaftskraft gebunden ist. Es geschieht dies z. B. beim Auflösen der Metalle in Scheidewasser.

Zusammengesetzte Körper enthalten entweder gar keinen Sauerstoff, oder sind theilweise oder ganz damit gesättigt. Im letzteren Falle ist natürlich keine Oxydation weiter möglich, wie z. B. bei vielen der gewöhnlichen Salze. — Zu den nur theilweise mit Sauerstoff gesättigten Verbindungen gehören die meisten Thier- und Pflanzenstoffe. Die Oxydation eines zusammengesetzten Körpers kann sich entweder auf alle seine Bestandtheile ausdehnen, z. B. beim Schwefelkies ($Fe\,S_2$) in den Alaunerzen, der sich an der Luft in Schwefelsäure und Eisenoxyd umändert; oder sie erstreckt sich nur auf einzelne Bestandtheile. Die Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff können z. B. so oxydirt werden, daß sich nur der Wasserstoff mit dem Sauerstoff vereinigt und die Kohle ausgeschieden wird (Kienrußbereitung).

Die Erscheinungen, welche bei der Oxydation stattfinden, können sehr mannigfaltig sein: nach der Beschaffenheit der zu oxydirenden Substanz, ob sie fest, flüssig oder gasförmig, dicht oder locker rc.; nach ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff; nach der Schnelligkeit der Oxydation; nach Verschiedenheit der Oxydationsprodukte, und nach besonderen anderweitigen begleitenden Umständen, namentlich auch nach den Bedingungen, die zur Einleitung und Fortsetzung der Oxydation erforderlich sind.

Ganz allgemein beobachtet man als das Resultat der Vereinigung zweier Körper mit einander, daß dabei eine bestimmte Menge Wärme entwickelt wird, welche hauptsächlich abhängt von der Größe der Verwandtschaftskraft der sich verbindenden Stoffe. Die Hitze, die wir beim Löschen des gebrannten Kalkes beobachten, rührt davon her, daß der Kalk sich chemisch mit dem Wasser verbindet. Sie ist beträchtlicher, wenn sich Schwefelsäure mit dem Kalk vereinigt, da diese eine größere Verwandtschaftskraft zum Kalk besitzt als das Wasser.

Der Sauerstoff dient seiner chemischen Natur nach als die vorzüglichste unter den Wärmequellen auf der Erdoberfläche, die nicht kosmischen Ursprungs sind, also namentlich für unsere künstlichen Wärmeerzeugungen.

§. 21. Den gewöhnlichen Verbrennungsproceß deuten wir als eine solche Vereinigung von Sauerstoff mit oxydirbaren Körpern, wobei die durch den Act der chemischen Verbindung erzeugte Wärme bis zur Glühhitze gesteigert wird. Unter Glühhitze versteht man aber diejenigen

hohen Temperaturgrade, bei denen die festen Körper in Folge der Hitze leuchten.

Da das richtige Verständniß des Verbrennungsprocesses wesentlich dazu beigetragen hat, das ganze Gebäude der Chemie zu begründen, so ist es der Mühe werth, auf die wichtigsten Momente der geschichtlichen Entwickelung dieser Theorie zurück zu blicken.

Durch eine tiefere Einsicht in die chemischen Verhältnisse der Körper, überhaupt durch die wissenschaftliche Gestaltung der Chemie, ist eine schärfere Sonderung der Begriffe Stoff und Kraft überhaupt erst möglich geworden; es ist daher leicht begreiflich, daß in älterer Zeit Wirkungen von Naturkräften, Zustände, Vorgänge und Erscheinungen an den Körpern als besondere Stoffe aufgefaßt wurden, das Feuer daher als ein Element neben Erde, Wasser und Luft gestellt werden konnte, indem man die allgemeinsten Zustände, in welchen die Körperwelt erscheint, mit der materiellen Grundlage derselben identificirte. Durch alle Phasen der Fortbildung der Chemie hindurch während vieler Jahrhunderte hielt man an der Vorstellung fest, daß das Feuer ein materieller Bestandtheil der brennbaren Körper, und die Entwickelung von Licht und Wärme als seine Ausscheidung zu betrachten sei. Bei den Arabern und den abendländischen Chemikern bis zu Anfang des achtzehnten Jahrhunderts wurde der Feuerstoff figürlich durch den Namen von besonders brennbaren Stoffen, namentlich Schwefel, bezeichnet. Schon im Alterthume verglich man die durch die Einwirkung des Feuers auf Metalle entstehenden Körper mit den Rückständen von der Verbrennung des Holzes, und nannte sie Asche. Die Darstellung des Aetzkalkes durch Feuer und die demselben ähnlichen Eigenschaften der Metalloxyde wurden die Veranlassung, daß man letztere Metallkalke nannte. Eine Erklärung für den Vorgang der Verkalkung der Metalle (die Calcination) fand man darin, daß der Kalk aus dem Metalle durch Feuer abgeschieden werde. Geber (einer der vorzüglichsten Repräsentanten der Entwickelung der Chemie bei den Arabern von der Mitte des 8. Jahrhunderts an) erklärte die Calcination als auf der Vernichtung feuchter Bestandtheile, namentlich eines schwefligen Princips (Sulphureïtas adustiva) beruhend. Paracelsus (zu Anfang des 16. Jahrhunderts) verglich das schweflige Princip in den Metallen mit der Seele, das feuerbeständige, das Salz, mit dem Leibe, und nennt daher die Kalke die Leichname der Metalle. Die Bemühungen, die Ursache der Verbrennlichkeit des Schwefels selbst aufzufinden, gingen aus jenen Erklärungen hervor, und führten von der Mitte des 17. Jahrhunderts an zu der Weiterentwickelung der schon von Geber ausgesprochenen Ansicht, daß in dem Schwefel eine ölige Substanz und eine Säure (Becher nennt sie ein erdiges stinkendes Princip) enthalten sei. Gegen die bis in das letzte Viertel des 17. Jahrhunderts allgemein angenommene Ansicht, daß ein Gehalt von Schwefel auch die Ursache der Verbrennlichkeit der Metalle sei, kämpfte schon Kunkel (geb. in Rendsburg 1630, gest. in Stockholm 1702), indem er die damals schon erkannte Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle von der Verdichtung wägbarer Feuermaterie herleitete. Der gleichzeitig lebende

irländische Chemiker Robert Boyle (1627 bis 1691), im Gegensatze zu den alchymistischen Bestrebungen der damaligen Zeit nur durch Trieb nach der Erforschung der Wahrheit geleitet, erwarb sich vielfache Verdienste um die Auffindung von Thatsachen, durch welche ein richtiges Verständniß der Verbrennungserscheinungen vorbereitet wurde; so namentlich beobachtete er, daß beim Verkalken von Blei in einem abgeschlossenen Raume ein Theil der Luft, welche in dem Gefäße enthalten ist, verschwindet. Durch genauere Beobachtungen über das Verhalten der Luft bei der Verbrennung kamen Rey († 1645), Hooke († 1702) und namentlich Mayow († 1679) dem richtigen Verständniß der Bedingungen des Verbrennungsprocesses wunderbar nahe. — Die Ansicht, daß ein und dasselbe Princip im Schwefel, in den Metallen und allen brennbaren Körpern enthalten sei, und daß auf dessen Absonderung die Verbrennung beruhe, wurde zuerst von Becher (1635 bis 1682) angebahnt, welcher jenes Princip terra pinguis nannte. Der eigentliche Begründer einer hieraus abgeleiteten und mit Consequenz durchgeführten Theorie war Georg Ernst Stahl (geb. 1660 zu Ansbach, gest. 1734 als königl. Leibarzt in Berlin, nachdem er hauptsächlich von 1693 bis 1716 als Professor in Halle zur Verbreitung seiner Lehre gewirkt hatte). Becher's brennbare Erde nannte er Phlogiston, und definirte demnach die Verbrennung als Austreibung des Phlogistons. Ein Körper ist um so brennbarer, je reicher er an Phlogiston ist. Ein an Phlogiston reicher Körper kann dasselbe auf einen andern, welcher keins hat, übertragen und ihn dadurch brennbar machen. Das Verbrennungsproduct eines Körpers ist dieser minus Phlogiston, und derselbe wird wieder hergestellt, indem er neues Phlogiston aufnimmt. Schwefel ist Schwefelsäure mit Phlogiston verbunden, Phosphor besteht aus Phosphorsäure und Phlogiston, die Metalle sind Phlogiston in Verbindung mit kalkartigen Körpern. Da Kohle ein an Phlogiston reicher Körper ist, so kann sie durch Uebertragung desselben auf jene mittelst Erhitzens den Schwefel, Phosphor, resp. ein Metall wieder herstellen. Die Phlogiston-Theorie hatte das große Verdienst, alle Verbrennungs- und verwandte Erscheinungen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen, und erwarb sich dadurch nicht nur, trotz heftiger Widersprüche Fr. Hoffmann's, Boerhave's und anderer bedeutender Zeitgenossen, in weiten Kreisen Anerkennung, sondern wurde zu gleicher Zeit epochemachend für die Entwickelung der Chemie zur Wissenschaft. Auf eine Erklärung der den gewöhnlichen Verbrennungsproceß begleitenden Feuererscheinung ließ man sich ebenso wenig ein wie auf eine Lösung des Räthsels, daß die Metalle, trotzdem sie beim Erkalten Phlogiston verlieren, doch an Gewicht zunehmen. Die Ignorirung des letzteren Umstandes, welche man später durch Identificirung des Phlogistons mit dem Wasserstoff zu erklären versuchte, war die Achilles-Ferse der Theorie. Der letzte unter ihren bedeutenden Anhängern war Scheele, der Entdecker des Sauerstoffs; er trennte sich von ihr nicht, und mußte, um sie vor seiner eigenen Entdeckung zu retten, zu der Hypothese seine Zuflucht nehmen, daß der Sauerstoff eine phlogistonarme Verbindung von Wasser mit einer leichten salinischen

Materie sei; bei der Verbrennung eines Körpers verbinde sich dessen Phlogiston mit der salinischen Materie des Sauerstoffs zu Licht, welches er aber als mit vielem Wärmestoff verbundenes Phlogiston erklärte, während er den Wasserstoff für eine Verbindung von wenig Wärme mit Phlogiston hielt.

Vor dem Herbeiziehen quantitativer Untersuchungen in den Bereich chemischer Forschung konnte die Phlogiston-Theorie nicht bestehen. Dem französischen Chemiker Lavoisier (geb. 1743 zu Paris, gest. ebendaselbst 1794 unter der Guillotine, angeklagt, er habe sich als Generalpächter Erpressungen und als Verwalter der Tabaksregie Verfälschung des Tabaks mit Wasser und andern schädlichen Stoffen schuldig gemacht. Zu seinen vielen verdienstvollen Arbeiten gehören auch Untersuchungen über die Ursache der Fruchtbarkeit des Bodens und der befruchtenden Wirkung des Düngers) war es vorbehalten, sie zu stürzen. Nachdem er zuerst nachgewiesen hatte, daß ebenso wie die Metalle beim Verkalken, so auch Schwefel und Phosphor beim Verbrennen eine Gewichtszunahme erfahren, und dieselbe durch eine bei jeder Verbrennung reichlich stattfindende Luftabsorption bedingt sei, stellte er 1774 fest, daß die Gewichtszunahme eines verkalkenden Metalls genau dem Gewichte der dabei absorbirten Luft entspreche. Die ihm alsbald bekannt gewordene gleichzeitige Entdeckung des Sauerstoffs durch Priestley (geb. 1733, gest. 1804), welcher durch Erhitzung des Quecksilberoxyds zu dieser Entdeckung gelangte, gab der Theorie Lavoisier's den eigentlichen Schwerpunkt, und so handelte es sich von jetzt an nur noch darum, nicht nur die Entbehrlichkeit, sondern auch die völlige Richtigkeit eines besonderen Princips der Verbrennlichkeit für das Verständniß der Verbrennungserscheinungen zu beweisen. Nach harten Gegenkämpfen von Seiten aller damaligen Autoritäten in der Wissenschaft errang von 1790 an die antiphlogistische Theorie den ihr gebührenden vollständigen Sieg, und auf dem Siegesfelde wurde zugleich das Panier aufgepflanzt, unter welchem wir noch gegenwärtig für die Erforschung der chemischen Verhältnisse der Körperwelt so große Erfolge erringen, mit dem Wahlspruch: „Zahl, Maß und Gewicht."

Unvollkommen und einseitig blieb Lavoisier's Verbrennungs-Theorie in Bezug auf die den Verbrennungsproceß begleitenden Luft- und Wärmeerscheinungen. Die Ansicht, daß die Feuererscheinung von einer Verdichtung des Sauerstoffs und dem dadurch bedingten Freiwerden der latenten Wärme desselben herrühre, wurde schon dadurch widerlegt, daß bei der Verbindung mancher Elemente mit Sauerstoff keine Verdichtung, sondern sogar eine Expansion stattfindet. Hierzu kam die Nachweisung solcher Feuererscheinungen, wobei gar kein Sauerstoff mitwirkt. Westrumb bemerkte eine solche schon 1784 bei der Vereinigung von Magnesia mit Schwefelsäure; einige Jahre später entdeckte er, daß viele Metalle in einer Atmosphäre von Chlor Feuererscheinung zeigen. Daß dieselbe auch bei der Verbindung von Schwefel mit Metallen stattfindet, wurde 1793 von einigen holländischen Chemikern beobachtet, und überhaupt wurden nach und nach immer mehr Thatsachen aufgefunden, durch welche die

bei der Vereinigung von Sauerstoff mit brennbaren Körpern auftretende Wärme dem allgemeinen Gesetze des Freiwerdens von Wärme bei jedem Processe der chemischen Vereinigung zweier Körper untergeordnet werden mußte. — Auch der Unterschied in der specifischen Wärme des Verbrennungsproductes von derjenigen seiner Bestandtheile vor ihrer Vereinigung kann kein Erklärungsgrund für die Verbrennungswärme sein; er würde nur dann daraus abzuleiten sein, wenn die specifische Wärme zweier Stoffe entsprechend größer wäre, als diejenige des Productes ihrer chemischen Vereinigung; es findet aber häufig gerade das Umgekehrte statt.

Endlich ist hier noch die elektro-chemische Theorie des um die Entwickelung der Chemie in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts besonders hochverdienten schwedischen Chemikers Berzelius (geb. 1779, gest. 1847) zu erwähnen, sofern in ihr zugleich eine Erklärung für die durch den chemischen Proceß erzeugte Wärme versucht ist. Darnach sind alle Atome polar-elektrisch; bei den chemisch indifferenten Körpern halten sich die positive und negative Polarität jedes Atoms das Gleichgewicht, bei den andern ist die eine Polarität gegen die andere überwiegend. Außerdem ist noch die Intensität der Polarisation, d. i. die absolute Menge der Elektricität in dem einen Pole der Atome zu unterscheiden. Je näher ein Stoff dem einen oder dem andern Ende der chemischen Verwandtschaftsreihe steht, um so mehr überwiegt die eine der beiden Elektricitäten; bei den Sauerstoffatomen ist die negative Elektricität relativ am größten, bei den Kaliumatomen die positive. Darnach wird die Verwandtschaftsreihe zugleich zu einer elektro-chemischen Spannungsreihe. Indem nun die chemische Verbindung zweier Körper auf der Aneinanderlegung der entgegengesetzt elektrischen Pole ihrer Atome beruht, und hierbei die entgegengesetzten Elektricitäten sich ganz oder theilweise verbinden, werden die der Intensität der Polarisation entsprechenden Elektricitätsmengen Wärme als das Product der Vereinigung beider Elektricitäten geben.

§. 22. Die durch Oxydation und andere chemische Processe hervorgebrachten Wärmemengen sind mittelst calorimetrischer Versuche festgestellt worden, in welcher Beziehung namentlich die Arbeiten von Laplace und Lavoisier, Dulong, Despretz und besonders die neueren sehr vollständigen von Favre und Silbermann zu nennen sind.

Zur Bezeichnung der Wärmemenge legt man das Grammgewicht und die Wärmemenge zu Grunde, durch welche die Temperatur von 1 Gramm Wasser von 0° auf + 1° C. erhöht wird. Diese Wärmemenge heißt eine Wärmeeinheit. Sagt man also: 1 Gramm Holzkohle entwickele bei der Vereinigung mit Sauerstoff zu Kohlensäure 8080 Wärmeeinheiten; so heißt das soviel, als: die durch die Verbrennung von 1 Gramm Holzkohle hervorgebrachte Wärmemenge entspricht derjenigen, welche nöthig sein würde, um 8080 Gramm Wasser von 0° bis auf + 1° C. zu erwärmen.

Die gewöhnlichen Brennmaterialien enthalten als oxydirbare Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff. Dieselben Elemente kommen auch vorzugsweise in Betracht, wenn es sich um den Ursprung der Wärme

handelt, welche im thierischen Körper durch Oxydation der in chemischer Umsetzung begriffenen Bestandtheile desselben und seiner Nahrungsstoffe erzeugt wird. Man hat nun gefunden, daß

1 Gramm Wasserstoff bei seiner Verbindung mit Sauerstoff zu Wasser 34462 Wärmeeinheiten,

1 Gramm Zuckerkohle bei seiner Verbindung mit Sauerstoff zu Kohlensäure 8040 Wärmeeinheiten,

1 Gramm Holzkohle bei seiner Verbindung mit Sauerstoff zu Kohlensäure 8080 Wärmeeinheiten,

1 Gramm Graphit bei seiner Verbindung mit Sauerstoff zu Kohlensäure 7796,6 Wärmeeinheiten,

1 Gramm Diamant bei seiner Verbindung mit Sauerstoff zu Kohlensäure 7770 Wärmeeinheiten

entwickelt. Der Unterschied der für die verschiedenen Kohleformen gefundenen Zahlen erklärt sich aus ihrer ungleichen specifischen Wärme, indem mit derselben auch die Verbrennungswärme steigt.

Früher glaubte man, aus der bekannten Verbrennungswärme der Elemente lasse sich diejenige ihrer Verbindungen berechnen; dies hat sich aber als unrichtig erwiesen und gilt namentlich nicht für sauerstoffhaltige Verbindungen. Bei diesen würde nur derjenige Gehalt an Kohlenstoff oder Wasserstoff in Rechnung zu bringen sein, welcher übrig bleibt, nachdem man den vorhandenen Sauerstoff, die zur Bildung von Kohlensäure oder Wasser nöthige Menge Kohlenstoff oder Wasserstoff in Abzug gebracht hat. Führt man eine solche Rechnung aus, so kommt man zu Zahlen, welche von den bei der Verbrennung der betreffenden Substanz gefundenen Resultaten mehr oder weniger abweichen. — Die Unzulänglichkeit der Berechnung zeigt sich auch, wenn man Verbindungen von gleicher procentischer Zusammensetzung, aber verschiedener absoluter Zahl der Elementaratome oder von verschiedener Anordnung derselben vergleicht.

Ohne auf die interessanten Folgerungen weiter einzugehen, welche sich aus den Vergleichungen über den Zusammenhang der Verbrennungswärme mit dem Zusammensetzungstypus ganzer Verbindungsreihen ziehen lassen, wollen wir uns zunächst mit einer Zusammenstellung der Verbrennungswärme einiger aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen begnügen:

Neuere Versuche.

Name der Verbindung.		Wärmeeinheiten.
Sumpfgas	$C H_4$	13063
Oelbildendes Gas	$C_2 H_4$	11858
Amylen	$C_5 H_{10}$	11401
Metamylen	$C_{20} H_{40}$	10928
Terpentinöl	$C_{10} H_{16}$	10852
Wallrath	$C_{32} H_{64} O_2$	10342
Schwefeläther	$C_4 H_{10} O$	9028
Alkohol	$C_2 H_6 O$	7184
Essigäther	$C_4 H_8 O_2$	6293

Aeltere Versuche.

Name der Verbindung.	Wärmeeinheiten.
Baumöl	9862
Beste Steinkohle	7052
Coaks (mit 15 Procent Asche)	6600
Steinkohle mittlerer Güte	6000
Vollkommen trockenes Holz	3597
Torf vorzüglicher Güte	3000
Lufttrockenes Holz (mit 20 Proc. Feuchtigkeit)	2945
Torf geringerer Güte	1500

Auch für andere Elemente außer Kohlenstoff und Wasserstoff hat man die Verbrennungswärme ermittelt, welche bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff frei wird:

1 Gramm	giebt bei der Verbrennung zu	Wärmeeinheiten.
Schwefel (natürlicher rhombenoctaëdrisch krystallisirt)	schwefliger Säure SO_2	2221
Schwefel (aus dem geschmolzenen Zustande krystallisirt)	" " "	2260
Phosphor (gelber)	Phosphorsäure P_2O_5	5953
Phosphor (rother)	" "	5070
Zink	Zinkoxyd ZnO	1301
Eisen	Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4	1575
Zinn	Zinnoxyd SnO_2	1167
Zinnoxydul SnO	" "	521
Kupfer	Kupferoxyd CuO	604
Kupferoxydul Cu_2O	" "	256

Drückt man die Verbrennungswärme so aus, daß man sie auf 1 Gramm Sauerstoff bezieht, wenn derselbe sich mit den der vollständigen Verbrennung entsprechenden Mengen anderer Stoffe verbindet; so erhält man Zahlen, welche zwar nicht, wie man früher glaubte, einander gleich sind, aber bei weitem nicht so sehr von einander abweichen, wie die Verbrennungseinheiten verschiedener Körper nach der anderen Ausdrucksweise:

1 Gramm Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung nachstehender Körper dienend	giebt Wärmeeinheiten
Kohle	2879
Wasserstoffgas	4226
Gelber Phosphor	4509
Zink	5366
Eisen	4134
Zinn	4230
Kupfer	2394
Kohlenoxydgas CO	4255
Sumpfgas	3266

1 Gramm Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung nachstehender Körper dienend	giebt Wärme-einheiten
Oelbildendes Gas	3458
Schwefeläther	3479
Alkohol	3442
Amylen	3352
Terpentinöl	3294
Wallrath	3301
Stearinsäure	3317

Ebenso wie für Sauerstoff liegen auch für Chlor die Wärmemengen vor, welche dasselbe bei seiner Verbindung mit einer Anzahl anderer Elemente giebt. Seine Vereinigung mit 1 Gramm Wasserstoff giebt 23682 Wärmeeinheiten, mit 1 Gramm Kalium 2655, 1 Gramm Zink 1529, 1 Gramm Kupfer 961, 1 Gramm Eisen (zu Eisenchlorid $Fe\,Cl_3$) 1745, 1 Gramm Zinn 1078.

Die durch Auflösen gasförmiger Salzsäure in Wasser entwickelte Wärmemenge beträgt 449,6 Wärmeeinheiten auf 1 Gramm Säure, beim Schwefligsäuregas 120,4 beim Ammoniakgas 514, 3.

Dagegen wird beim Auflösen von Salzen in Wasser Wärme verschluckt; nur dann wird Wärme frei, wenn die zugleich durch chemische Verbindung des Salzes stattfindende Wärmeentwickelung jene Wärmeabsorption überwiegt, wie dies z. B. beim wasserfreien Chlorzink der Fall ist, von welchem, indem es sich in Wasser löst, 1 Gramm 92,2 Wärmeeinheiten giebt, während beim Auflösen von Chlorkalium 51,9 Wärmeeinheiten verschwinden, ebenso bei Chlornatrium 8,9, bei Salmiak 65,1, bei salpetersaurem Kalium 70,5, bei salpetersaurem Natrium 45, 5 ꝛc.

Indem man die Verbindungswärme der einzelnen Körper für ihre Aequivalente anstatt für gleiche Gewichtsmengen berechnet, erhält man Zahlenverhältnisse, woraus ein gewisser Zusammenhang zwischen der Verbindungswärme und der Affinität der sich verbindenden Stoffe oder der Beständigkeit der Verbindung hervorgeht. Diese calorischen Aequivalentzahlen sind das Produkt aus dem Atomengewichte des betreffenden Stoffes in die für 1 Gramm derselben gefundenen Wärmeeinheiten.

Die folgende Tafel enthält die calorischen Aequivalente einiger Verbindungen im wasserfreien Zustande:

	Verbindungen mit		
	Sauerstoff	Chlor	Schwefel
Wasserstoff	34462	23783	2741
Kalium		100960	45638
Zink	41955	50296	20940
Eisen	37828	49651	17753
Kupfer	21885	29524	9133
Blei	27675	44730	9556
Silber	6113	34800	5524

Das aus dieser Tafel ersichtliche viel größere calorische Aequivalent des Chlorsilbers gegen dasjenige des Silberoxydes entspricht dem Verhältnisse der ungleichen Beständigkeit beider Verbindungen.

Noch deutlicher tritt das Verhältniß der calorischen Aequivalente nach Maßgabe der Verwandtschaftsenergie derselben zu einander hervor bei der Verbindung von Säuren mit Basen, wie an den in nachstehender Tabelle gegebenen Beispielen ersichtlich ist:

Metalloxyde	Calorische Aequivalente			
	Schwefelsäure	Salpetersäure	Salzsäure	Essigsäure
Kali	16083	15510	15656	13973
Natron . . .	15810	15283	15128	13600
Ammoniumoxyd	14960	13676	13536	12649
Magnesia . .	14440	12840	13220	12270
Manganoxydul .	12075	10850	11235	9982
Eisenoxydul . .	10872	9648	9828	8590
Zinkoxyd . .	10455	8323	8307	7720
Kupferoxyd . .	7720	6400	6416	5264

Die calorischen Aequivalente der unlöslichen schwefelsauren Salze sind viel größer, als die der in vorstehender Tabelle angegebenen löslichen. Einige salpetersaure Salze, nämlich das Kalk-, Baryt- und Strontiansalz, bieten die auffallende Anomalie dar, daß ihre calorischen Aequivalente verhältnißmäßig viel größer sind, als den darin anzunehmenden Verwandtschaftskräften entspricht.

Auch der Uebergang eines Stoffes aus der einen Modification in die andere kann mit einem Wärmeeffecte verbunden sein. Besonders groß ist er beim Phosphor; geht ein Aequivalent des gewöhnlichen Phosphors in die amorphe Modification über, so entwickelt es 28246 Wärmeeinheiten.

Von der Wärmeentwickelung durch Absorption von Gasen und Dämpfen durch poröse feste Körper, desgleichen durch elektrolytische (mittelst strömender Elektricität bewirkte) und sonstige Zersetzungen wird bei andern Gelegenheiten die Rede sein.

§. 23. Der durch einen chemischen Proceß hervorgebrachte Temperaturgrad ist von der erzeugten Wärmemenge wohl zu unterscheiden. Mengen wir 100 Gramm concentrirte englische Schwefelsäure recht rasch mit einem ungefähr gleichen Volum Wasser, so erhitzt sich das Gemisch fast bis zum Sieden. Bliebe die bei der Mischung entwickelte Wärme auf das Gemisch beschränkt, fände also keine Mittheilung derselben an die Gefäßwandungen und die umgebende Luft, ebenso auch kein Verlust durch die Verdampfung von etwas Wasser statt, so würde die Temperatur des Gemisches sich herleiten lassen aus der bekannten Zahl der Wärmeeinheiten, welche durch Mischen von Wasser mit Schwefelsäure entwickelt werden (1 Gr. Schwefelsäure auf 0,1837 Gramm Wasser,

entsprechend gleichen Molekülen beider Stoffe, giebt 64,7 Wärmeeinheiten; 1 Gramm Schwefelsäure auf 0,918 Gramm Wasser, entsprechend 5 Molekülen des letzteren auf 1 Molekül Säure, 130,7) und aus der specifischen Wärme des Gemisches: sie würde bei 91,8 Gramm Wasser auf 100 Gramm Schwefelsäure um 68° C. höher sein als vor der Mischung, wenn die specifische Wärme einer Schwefelsäure von dieser Verdünnung derjenigen des Wassers gleich wäre; da sie aber geringer ist, so berechnet sich eine entsprechend noch höhere Temperatur. Es ist nun leicht begreiflich, daß die Temperatur in dem Verhältniß niedriger bleiben muß, wie sie gleich bei ihrem Entstehen oder unmittelbar darauf andern Körpern mitgetheilt wird. Ein solcher anderer Körper kann — um bei dem einmal gewählten Beispiele der Mischung von Wasser mit Schwefelsäure stehen zu bleiben — überschüssiges Wasser sein, wenn man also eine kleine Menge Schwefelsäure auf einmal in eine große Menge Wasser gießt und die Flüssigkeit dabei lebhaft umrührt. Da bei 9 Molekülen Wasser auf 1 Molekül Schwefelsäure (1,653 Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil Schwefelsäure) das Maximum der Wärmeentwickelung erreicht ist, nämlich 148,5 Wärmeeinheiten, so giebt diese Zahl den Maßstab, um den Temperaturgrad zu finden, welchen das Gemisch bei Anwendung größerer Mengen von Wasser erreichen kann. Beträgt auf 1 Theil Schwefelsäure z. B. das Gemisch das Zehnfache von 1 + 1,653, wäre also 1 Theil Schwefelsäure mit 25,53 Gewichtstheilen Wasser vermischt, so würde die Temperaturerhöhung nur $^1/_{10}$ von derjenigen sein, welche sich durch 1,653 Wasser auf 1 Theil Schwefelsäure erreichen läßt — immer wieder vorausgesetzt, daß der Unterschied der beiderlei Flüssigkeiten in der specifischen Wärme vernachlässigt werden darf. — Je beschleunigter die Mengung geschieht, um so geringer ist der Wärmeverlust durch Mittheilung an die Gefäßwandungen und theils von hier aus, theils (bei einem offenen Gefäße) direct an die Luft. Umgekehrt kann sich dieser Verlust durch Verlangsamung des Mischens so weit steigern, daß eine Temperaturerhöhung überhaupt gar nicht mehr wahrzunehmen ist.

Wenden wir diese Betrachtung an auf diejenigen Vorgänge und Bedingungen, welche beim Verbrennungsproceß stattfinden, so ergiebt sich, daß wir durch dieselben die höchste Temperatur erreichen, nach Maßgabe seiner Beschleunigung und der Ausschließung von Stoffen, welche die erzeugte Wärme gleich bei ihrer Entstehung aufnehmen können. Letzteres geschieht bei jeder Verbrennung in atmosphärischer Luft vermöge des dem Sauerstoff beigemengten Stickstoffgases; aber auch das Brennmaterial kann wärmeabsorbirende Beimengungen enthalten, z. B. Weingeist eine größere oder kleinere Menge von Wasser, ebenso die gewöhnlichen Brennmaterialien theils Wasser, theils die aschegebenden Bestandtheile.

Wie man die theoretisch erreichbare Temperatur aus der durch den chemischen Proceß erzeugten Wärmemenge und die specifische Wärme sowohl des Verbrennungsproductes, wie der dem Sauerstoff und dem Brennmaterial beigemengten unverbrennlichen Stoffe berechnen kann, lehren folgende Beispiele: Wir haben im vorigen §. gesehen, daß 1 Ge-

wichtstheil Wasserstoff bei seiner Vereinigung mit 8 Theilen Sauerstoff eine zur Erwärmung von 34462 Theilen Wasser um 1° erforderliche Wärmemenge liefert; das durch die Verbrennung gebildete Wasser ist bei seiner Entstehung gasförmig; die specifische Wärme des Wasserdampfes aber beträgt nach Regnault 0,475, d. h. ein bestimmtes Gewicht Wasserdampf braucht, um auf eine gewisse Anzahl Temperaturgrade erwärmt zu werden, nur 0,475, also noch nicht ein halb mal so viel Wärme, als ein gleiches Gewicht flüssigen Wassers; es werden also durch Verbrennung von 1 Gewichtstheil Wasserstoff 72552 Theile Wasserdampf um 1°, oder die bei der Verbrennung entstehenden 9 Gewichtstheile Wasserdampf um $\frac{72552}{9}$, d. i. um 8061 Grad, erwärmt. — In der atmosphärischen Luft sind 8 Gewichtstheile Sauerstoff mit 26,78 Gewichtstheilen Stickstoffgas vermengt; da die specifische Wärme des Stickstoffgases = 0,244 ist, so erfordert jene Stickstoffquantität, um auf 1° erwärmt zu werden, dieselbe Wärme wie 6,543 Wasser oder wie 13,756 Wasserdampf; hieraus berechnet sich als die Temperatur des Wasserdampfes bei seiner Entstehung durch Verbrennung von Wasserstoff auf Kosten einer zu seiner Verbrennung gerade ausreichenden Menge atmosphärischer Luft $\frac{72552}{9 + 13,756} = 3188°$.

In ähnlicher Weise können wir aus den betreffenden Zahlenverhältnissen den Grad der Erwärmung berechnen, welcher durch Oxydation und anderweitige chemische Processe unter Bedingungen hervorgebracht wird, wo die erzeugte Wärme sich auf eine größere Menge unbetheiligter Substanz vertheilen muß. Bei Betrachtungen über die Temperaturverhältnisse des gedüngten Bodens wird zuweilen der chemischen Zersetzung des Düngers durch die dabei erzeugte Wärme ein Antheil an der Erwärmung des Bodens zugeschrieben. Wie unrichtig ein solcher Erklärungsgrund ist, sagt uns zwar schon ein gewisser praktischer Takt, noch genauer aber belehren wir uns durch eine Berechnung von dem Sachverhalte. Wir wollen annehmen, der Dünger gebe das Maximum von Wärme, welche er hervorzubringen im Stande ist, nämlich durch vollständige Verbrennung, und wollen seiner trocknen Substanz eine Leistungsfähigkeit in dieser Beziehung gleich derjenigen des trockenen Holzes beilegen, so daß er also höchstens 3600 Wärmeeinheiten liefert; so würden die 250 Kilogramm trockener Substanz eines Fuders Dünger durch die bei ihrer Verbrennung entwickelte Wärme 900,000 Kilogramm Wasser, oder, wenn die specifische Wärme des trocknen Erdbodens $\frac{1}{5}$ von derjenigen des Wassers ist, 4,500,000 Kilogramm Erde um 1° oder 45,000 Kilogramm Erde um 10° erwärmen können. Da nun die ganze Erdmasse einer Bodenfläche von 15 Quadratruthen bis zu 6 Zoll Tiefe etwa 45,000 Kilogramm wiegt, so würde dieselbe, noch obendrein vollkommen trocken, also möglichst leicht erwärmungsfähig gedacht, durch ein plötzliches und alle erzeugte Wärme vollständig an sie absetzendes Verbrennen des Düngers um 10° erwärmt werden können; dies macht

auf 100 Tage vertheilt $^1/_{10}{}^0$ für jeden Tag, oder $^1/_{240}{}^0$ für jede Stunde, wäre also derselbe Effect, als wenn der Boden während eines Sommers stündlich auf einen Moment um $^1/_{240}{}^0$, oder in jeder Secunde um $^1/_{86400}$ eines Grades erwärmt würde.

§. 24. Die durch Verbrennungsprocesse wirklich erzielten höchsten Temperaturgrade bleiben zwar hinter dem im vorigen §. beispielsweise für die Verbrennung von Wasserstoffgas auf Kosten reinen Sauerstoffs, resp. atmosphärischer Luft, berechneten meistens beträchtlich zurück, weil die hierbei vorausgesetzten Bedingungen in der Wirklichkeit unerreichbar sind; solche Berechnungen bieten aber, auf verschiedene Brennmaterialien und verschiedene Bedingungen des Verbrennungsprocesses ausgedehnt, einen ziemlich sichern Anhalt zu Vergleichungen dar. Wir finden z. B., daß durch Verbrennung von Kohle in reinem Sauerstoff die Temperatur mehr als doppelt so hoch und in atmosphärischer Luft um $^1/_3$ höher als durch Verbrennung von Wasserstoff steigen kann. — Was unser Interesse zunächst besonders in Anspruch nimmt, ist die Vergleichung der Temperaturgrade und der daraus hergeleiteten Verbrennungserscheinungen, welche durch Verbrennung in Sauerstoffgas gegenüber der Verbrennung in atmosphärischer Luft hervorgebracht werden. Je nachdem reiner Sauerstoff oder atmosphärische Luft zur Verbrennung dient, verhält sich die Verbrennungshitze beim Wasserstoff ungefähr wie 100 : 40, bei Kohle wie 100 : 30, bei Alkohol wie 100 : 48. In dem Grade nun wie mit gesteigerter Temperatur die Lichtentwickelung, überhaupt die ganze Feuererscheinung eine gesteigerte wird, müssen auch alle Verbrennungen in Sauerstoffgas sich durch ungleich lebhaftere und glänzendere Erscheinungen gegen die in atmosphärischer Luft stattfindenden auszeichnen. Phosphor verbrennt in Sauerstoff mit einem für das Auge unerträglich hellen Lichte, ebenso Kohle und alle unedlen Metalle; an letzteren wird der Versuch so ausgeführt, daß man Metallstücken auf Holzkohle legt, und aus einem Gasometer einen Strom von Sauerstoffgas durch eine Gas- oder Weingeistflamme hindurch auf die Kohle leitet.

§. 25. Beim Verbrennen einer Stahlfeder ist die Feuererscheinung eine wesentlich andere, als wenn Phosphor oder Schwefel verbrannt wird. Die beiden letzteren Körper bilden, indem sie verbrennen, eine *Flamme*; was bei dem Stahl nicht der Fall ist, indem wir bei diesem nur einzelne hell leuchtende Funken bemerken. Diese Verschiedenheit erklärt sich aus der besondern Beschaffenheit der Verbrennungsproducte sowohl, wie des Verhaltens der brennenden Körper selbst während der Verbrennung. *Zur Erzeugung einer Flamme* ist die Gegenwart eines am Verbrennen sich betheiligenden gasförmigen Körpers wesentlich erforderlich. Entweder ist der verbrennende Körper an und für sich gasförmig, oder er wird es durch die bei der Verbrennung entwickelte Hitze, oder das Verbrennungsproduct allein ist gasförmig; auch können sich mehrere dieser Bedingungen vereinigen.

Der *Stahl* ist weder selbst gasförmig, auch nicht einmal bei der stärksten Glühhitze, noch ist es die Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul (Hammerschlag, Magneteisen), welche durch seine Verbrennung

entsteht. Die verhältnißmäßig sehr kleine Quantität anderer verbrennlicher Stoffe, die der Stahl enthält, namentlich Kohle, obschon sich die letztere durch das Verbrennen in gasförmige Kohlensäure verwandelt, kommt nicht in Betracht. Sie kann höchstens dazu beitragen, das Herumschleudern der glühenden Funken zu befördern.

Beim Schwefel dagegen wird, sobald er entzündet ist, und so lange er fortbrennt, von der Oberfläche in Folge der Verbrennungshitze ein Theil verflüchtigt. Man kann diese Verflüchtigung deutlich wahrnehmen an den Dämpfen, die nach dem raschen Ersticken der Flamme noch kurze Zeit emporsteigen. Ebenso ist das Verbrennungsproduct, die schweflige Säure (SO_2), gasförmig. — Die Kohle ist bei keiner Temperatur gasförmig, sie kann sich daher auch während ihrer Verbrennung nicht verflüchtigen. Ihr Verbrennungsproduct, die Kohlensäure (CO_2), ist zwar ein Gas, aber selbst bei sehr hohen Temperaturgraden so wenig leuchtend, daß wir nur mit Mühe um die Oberfläche einer glühenden Kohle einen schwachen Flammenschimmer sehen können. Wird die Kohle in reinem Sauerstoffgas verbrannt, so wird in Folge der dadurch erzeugten viel größeren Hitze auch die Kohlensäure heller leuchtend und daher die Flamme sichtbarer. Die bläuliche Flamme, von welcher verbrennende Kohle häufig umgeben ist, rührt von der Verbrennung eines secundären Productes, des Kohlenoxydgases (CO) her, welches entsteht, wenn Kohlensäure Gelegenheit hat, aus glühender Kohle Kohlenstoff aufzunehmen. — Am einfachsten haben wir die Erzeugung der Flamme an brennendem Wasserstoffgas. Lassen wir solches aus einer mäßig feinen Oeffnung ausströmen, so bemerken wir, nachdem es entzündet ist, einen mit der Spitze nach oben gekehrten Flammenkegel, an welchem 3 Theile unterschieden werden können. Die äußere umschließende Hülle ist kaum sichtbar und verschwimmt unmerklich mit der umgebenden Luft so wie mit der nächst inneren Schicht. Sie besteht aus dem Producte der Verbrennung des Wasserstoffs, nämlich aus gasförmigem Wasser. Die mittlere der drei Schichten ist der eigentliche Verbrennungsherd, also in Verbrennung begriffenes Wasserstoffgas, angrenzend nach innen an solches, welches noch nicht verbrennt, aber von der umgebenden heißen Verbrennungsschicht so stark erhitzt ist, daß es auch, freilich nur schwach, leuchtet. Die dritte oder innerste Schicht ist Wasserstoffgas, welches noch nicht bis zu der Temperatur erhitzt ist, wobei es leuchten könnte, daher sich dieser Theil durch Dunkelheit auszeichnet. Im Ganzen ist die Wasserstoffflamme, ähnlich der Weingeistflamme, durch ihre geringere Leuchtkraft verschieden von der Flamme brennenden Holzes, Leuchtgases, Wachses, Oeles ꝛc.

Die hohe Temperatur im Innern einer Wasserstoff- oder Weingeistflamme erkennt man an dem Verhalten fester Körper, denen, indem man sie in die Flamme hineinhält, die Hitze mitgetheilt wird. Die Verminderung der Temperatur ist bei ihrer Uebertragung auf den festen Körper um so geringer, je kleiner dieser im Verhältniß der Größe der Flamme ist, und je weniger er die Wärme nach außen ableitet. Sehr feine Metalldrähte, am besten Platindraht, eignen sich daher z. B. sehr

gut, um die Temperatur einer Flamme sowohl im Allgemeinen als insbesondere die jedes einzelnen Theiles der Flamme zu studiren. Wir müssen dazu Folgendes zuvor wissen: die Metalle leuchten von einem bestimmten Hitzegrade an um so intensiver, je höher die Temperatur. Man kann daher die letztere aus der Art des Leuchtens ungefähr beurtheilen, indem man sich an folgende, durch Versuche ermittelte Zahlen hält:

Temperatur nach Celsius.	Art des Glühens.
525 Grad	Anfangendes Glühen,
700 „	dunkelroth,
800 „	anfangendes Kirschroth,
900 „	stärkeres Kirschroth,
1000 „	völliges Kirschroth,
1100 „	dunkel gelbroth,
1200 „	helles Glühen,
1300 „	Weißglühen,
1400 „	starkes Weißglühen,
15—1600 „	blendendes Weißglühen.

Im Allgemeinen kann man annehmen, daß feste Körper bei denselben Hitzegraden ein um so intensiveres Licht entwickeln, je weniger schmelzbar sie sind; daher leuchtet Kalkerde und besonders die unschmelzbare Kohle sehr stark. — Wenn 15—1600° als die Temperatur des blendenden Weißglühens angegeben ist, so ist damit keineswegs gesagt, daß das von denselben Körpern bei noch höheren Temperaturgraden ausgehende Licht jenes an Intensität nicht übertreffe; das Auge kann nur darüber hinausgehende Unterschiede nicht mehr wahrnehmen. — Gasförmige Körper bedürfen viel höherer Temperaturgrade, um in gleicher Weise wie ein fester Stoff zu leuchten, daher sie bei 1500° kaum schwach roth glühen. — Hält man in eine nicht leuchtende Flamme einen feinen Platindraht, so verbreitet sich von dessen Oberfläche ein um so intensiveres Licht, je heißer die betreffende Stelle der Flamme ist. Papier mit Chlorcalciumlösung getränkt und in der Weingeistflamme verbrannt, läßt ein weißes Aschennetz zurück, welches in der schwächsten Weingeistflamme ein ziemlich lebhaftes Licht verbreitet. — Was man so auf einem Umwege erreicht, das leisten alle leuchtenden Flammen auf einmal. Bei brennendem Oel, Wachs, Talg, Holz u. s. w., sind es sehr feine und regelmäßig vertheilte Kohlepartikelchen, welche dem leuchtenden Theile dieser Flammen seine Leuchtkraft verleihen. Werden die genannten Materialien aus einer erhitzten Retorte verflüchtigt, und die Dämpfe durch ein weißglühendes Rohr geleitet, so werden sie zersetzt; der größte Theil ihres Kohlenstoffs scheidet sich im Innern des Rohrs als ein feiner Ruß ab. — Eine ganz ähnliche Zersetzung erfolgt in der beim Brennen dieser Körper sich bildenden Flamme, nur werden hier die Kohletheilchen sogleich, wenn sie nach außen mit der Luft in Berührung treten, verbrannt und verschwinden daher für die Wahrnehmung. — Hält man in den leuchtenden Theil der Flamme einen kalten Körper, so kann an der erkalteten Stelle die Kohle nicht verbrennen, sie scheidet sich als Ruß ab. Auch findet diese Rußbildung überall statt, wo die

Verbrennung der Kohle anderweitig verhindert ist, z. B. durch zu schwachen Luftzutritt. — Je geeigneter ein Brennmaterial ist, bei seinem Verbrennen eine Flamme zu bilden, die recht viel Kohle innerhalb des nicht leuchtenden Verbrennungsmantels ausscheidet, um so mehr muß die Verbrennung so geleitet werden, daß diese Kohle bis zur intensivsten Weißglühhitze erhitzt und beim Heraustreten in den äußeren Mantel verzehrt wird, wenn es darauf ankommt, die möglichst größte Lichtmenge zu entwickeln.

Der Verbrennungsproceß wird in einer Flamme dadurch wesentlich gefördert, daß man den Zutritt der Luft entsprechend regulirt, wie es z. B. bei der Argand'schen Oellampe, der Berzelius'schen Spirituslampe, dem Bunsen'schen Gasbrenner und überhaupt bei den Lampen mit doppeltem Luftzug geschieht. Der Luftzutritt darf jedoch behufs der möglichsten Entwickelung der Leuchtkraft nicht ein gewisses Maß übersteigen. Mengt man atmosphärische Luft mit Leuchtgas oder dem Dampfe irgend eines andern für gewöhnlich mit leuchtender Flamme brennenden Körpers, so giebt dies Gemenge, oberhalb der Mischungsstelle entzündet, eine nicht leuchtende Flamme. — Bei den Gebläse-Lampen, wie sie zum Glasblasen und anderen von Chemikern benützten Operationen dienen, beim Löthrohr und den Schmiede- oder sonstigen Gebläsefeuern ist die durch die Flamme hindurchgeleitete Luft comprimirt und erzeugt somit nach den oben angeführten Grundsätzen mit der beschleunigten Verbrennung eine höhere Temperatur. — Auch solche Flammen enthalten zwischen den Stellen, wo der Sauerstoff Zutritt hat, unverbrannte und nur glühende Theile brennbarer Stoffe; weshalb die Löthrohrflamme nicht nur dazu benutzt wird, kleine Körper stark zu erhitzen, sondern auch zugleich der Mitwirkung glühenden Sauerstoffs (Oxydirung) oder glühender brennbarer Stoffe (Desoxydirung) auszusetzen. — Bläst man durch die Flamme nicht atmosphärische Luft, sondern reines Sauerstoffgas hindurch, so steigert sich die Temperatur dahin, daß man ziemlich starke Platindrähte und andere Stoffe, z. B. Kieselerde, schmelzen kann, die in jedem andern Gebläsefeuer unschmelzbar erscheinen. Leitet man eine solche Flamme gegen ein Stück Kalk, so verbreitet die von der Hitze am meisten afficirte Stelle desselben ein sonnenhelles Licht. Ein so erhitzter Kalkcylinder braucht nur den vierten Theil des Umfanges einer Wachskerze zu haben, um eine Lichtstärke hervorzubringen, welche ungefähr das 70fache von der einer Wachskerze beträgt.

§. 26. Indem wir bisher die Theorie des Verbrennungsprocesses studirten, nahmen wir auf einen Umstand noch nicht Rücksicht, der dabei wesentlich ist, nämlich die erforderlichen Bedingungen, damit die chemische Verbindung des Sauerstoffs mit dem brennbaren Körper eingeleitet werde. Offenbar müssen solche besondere Bedingungen vorhanden sein, sonst würde ja jeder brennbare Körper, sowie er mit Luft in Berührung kommt, von dem Sauerstoff derselben verzehrt werden; es würde bald nichts Brennbares auf der Erde mehr existiren können; die ganze organische Schöpfung müßte in Feuer aufgehen.

Von den einen Verbrennungsproceß veranlassenden Ursachen heben

wir vorläufig diejenige hervor, welche bei den meisten Verbrennungserscheinungen thätig ist, nämlich erhöhte Temperatur. Später werden wir bei geeigneten Gelegenheiten noch einige andere Ursachen näher kennen lernen, welche geeignet sind, chemische Processe einzuleiten. — Manche Stoffe bedürfen allerdings keines besonderen Hülfsmittels irgend einer Art, um zur Verbrennung disponirt zu sein: sie entzünden sich, sobald sie mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft in Berührung kommen, z. B. das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas; andere oxydiren sich zwar bei der gewöhnlichen Temperatur, aber ohne Feuererscheinung; noch andere erleiden bei einer niedern Temperatur eine unvollkommene Oxydation, und erst die durch höhere Temperaturgrade eingeleitete Verbrennung erzeugt das höhere Oxydationsproduct. Sehr viele liefern bei der feuerlosen Oxydation dieselben Producte, wie bei der wirklichen Verbrennung, und selbst die letztere ist, je nach der Temperatur, ein bloßes Glimmen oder lebhaftes Brennen. Der Unterschied liegt darin, daß die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur und bei mäßiger Wärme langsam, bei höherer Temperatur rasch erfolgt. Endlich ist noch zu bemerken, daß viele Körper einer eigentlichen Verbrennung gar nicht fähig sind, oder sich wohl auch überhaupt gar nicht direct, sondern nur durch indirecte Uebertragung mit Sauerstoff verbinden.

Das zur Einleitung des Verbrennens nothwendige Vorwärmen nennen wir das Anzünden oder Anstecken. Einen Fidibus, einen Holzspahn, eine Kerze entzünden wir, indem wir sie mit einer andern Flamme in Berührung bringen. Die Flamme wirkt hierbei nicht anders, wie jeder andere glühende oder überhaupt hinreichend erhitzte Körper; wir können also einen Fidibus ebensogut auch an einer glühenden Metallplatte, an einem glühenden Steine, desgleichen im Focus eines Brennspiegels oder Brennglases entzünden.

Zum Fortbrennen eines an einer Stelle entzündeten Körpers ist erforderlich, daß durch die Verbrennung derjenige Hitzegrad erzeugt werde, der auf seine jener Stelle zunächst liegenden Theile entzündend wirken kann. Das Fortbrennen ist nicht möglich, wenn entweder unter den vorhandenen Umständen die dazu nöthige Hitze durch die Verbrennung gar nicht hervorgebracht oder wenn sie zu rasch nach außen abgeleitet wird. Entzünden wir einen Eisendraht im Sauerstoffgebläse, so fährt er im Sauerstoffgase fort, zu brennen, in atmosphärischer Luft erlischt er. Glühende Kohlen, die zusammengehäuft fortfahren zu brennen, erlöschen, wenn sie aus einander gezogen, und auf eine kalte Unterlage geworfen werden.

Das Auslöschen einer Flamme, die Unterbrechung eines Oxydations- oder Verbrennungsprocesses ergiebt sich aus der Umkehrung derjenigen Bedingungen, wodurch die Oxydation, das Anzünden und Fortbrennen bewirkt wird. Ein Licht wird ausgeblasen, eine Feuersbrunst durch aufgespritztes Wasser unterdrückt. Der kalte Luftstrom in dem einen, das Wasser in dem andern Falle erniedrigen die Temperatur der brennenden Körper bis unter den zum Fortbrennen erforderlichen Grad. Holz und andere Brennmaterialien brennen im nassen Zustande schlechter

als im trocknen, da das Wasser durch seine große specifische Wärme und besonders durch seine Verdunstung viel Wärme absorbirt. — Ein Metalldrahtnetz, welches auf den Quadratzoll mindestens 800 Maschen hat, in die Mitte einer Lichtflamme gehalten, schneidet die Verbrennung ab, so daß sie nur unterhalb des Metallnetzes stattfindet; die durch die Maschen hindurchdringenden Gase entweichen unverbrannt. Vor allen Dingen macht der Abschluß des Sauerstoffs die Verbrennung sowohl wie jede andere Art von Oxydation unmöglich. Halten wir von einem vor Oxydation zu schützenden Stoffe Alles entfernt, was ihm Sauerstoff zuführen könnte, selbst flüssige und feste, sauerstoffhaltige Körper, so erreichen wir den Zweck am vollkommensten. Kalium- und Natriummetall werden in Steinöl aufbewahrt, metallisches Mangan in ein Glasrohr eingeschmolzen u. dgl. — Die gewöhnliche Verbrennung und Oxydation wird unterdrückt durch Abschluß der atmosphärischen Luft. In einem abgesperrten Raume ist sie nur so lange möglich, als das Sauerstoffgas der miteingeschlossenen Luft ausreicht. — Das Feuer in einem brennenden Schornstein unterdrücken wir durch Auflegen nasser Säcke auf die obere Mündung; auch geschieht es dadurch, daß Schwefel auf dem Herde verbrannt wird, dessen durch den Schornstein entweichendes und ihn erfüllendes Verbrennungsproduct, die schweflige Säure, die Verbrennung nicht unterhalten kann, und sie daher ersticken muß. — In vielen Fällen hilft das Aufwerfen von Sand, Erde, Bauschutt 2c. auf die brennende Oberfläche, um den Zutritt der Luft soweit abzuhalten, daß das Feuer verlöschen muß. Zeuge, mit verschiedenen Salzen getränkt, erlangen dadurch einen gewissen Grad von Unverbrennlichkeit, und das Aufspritzen von Salzauflösungen, im Ermangelungsfalle Mistjauche, Lehmwasser u. dgl. auf ein brennendes Gebäude, ist oft das sicherste Mittel, der Verbreitung des Feuers Einhalt zu thun. — Die brennbarsten Stoffe büßen durch Beimischung einer entsprechenden Menge unbrennbarer Substanz ihre Entzünd- und Brennbarkeit ein. Daher brennt unter gleichen sonstigen Umständen eine Torfart um so schlechter, je reicher sie an erdigen Beimengungen ist. Die sonstigen Bedingungen zum Fortbrennen müssen mit jedem Procent solcher Beimengungen, die eine Torfart mehr enthält, entsprechend gesteigert werden. Ein Torf, der 30 Procent Asche giebt, ist z. B. nicht mehr gut für Stubenöfenheizung zu gebrauchen; dagegen können größere Moorerde-Massen von einem so reichlichen und selbst noch größerem Gehalte an mineralischen Stoffen, einmal in Brand gesetzt, gänzlich verbrennen. — Metallische Oberflächen schützen wir vor der Oxydation an der Luft durch Ueberziehen mit unoxydirbaren Schichten, wir überfirnissen, vergolden, versilbern 2c. dieselben. Auch sogar die Oxydhaut, die sich zuerst an der äußersten Oberfläche von selbst bildet, oder die wir absichtlich erzeugen, kann die unterliegenden Schichten vor fernerer Oxydation hinreichend schützen.

Das Ozon.

§. 27. Die bisher besprochenen Eigenschaften des Sauerstoffs beziehen sich auf dasjenige Verhalten desselben, welches er für gewöhnlich darbietet und wonach er weder als Gemengtheil der atmosphärischen Luft, noch im reinen Zustande eine Wirkung auf das Geruchsorgan ausübt, auch namentlich dadurch sich auszeichnet, daß seine Verwandtschaftskraft zu oxydirbaren Körpern erst durch erhöhte Temperatur oder andere Hülfsmittel bethätigt werden muß. Im Jahre 1840 machte Schönbein zuerst darauf aufmerksam, daß der bekannte phosphorische Geruch, welchen man in der Nähe einer in Thätigkeit gesetzten Elektrisirmaschine bemerkt, ebenso wie derjenige, welcher bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers auftritt, nicht sowohl, wie man früher sich vorgestellt hatte, von einer directen Einwirkung der Elektricität auf das Geruchsorgan, als vielmehr von einer besondern, durch die Elektricität erzeugten, Gasart herrühren müsse, welche gewisse, dem Chlor ähnliche Wirkungen, z. B. gegen Jodkalium, ausübt. Einige Jahre später erkannte er, daß die atmosphärische Luft in Berührung mit Phosphor Eigenschaften annimmt, welche auf das Vorhandensein desselben gasförmigen Stoffes, nach Maßgabe seiner chemischen und physiologischen Wirkungen schließen lassen. Von der Voraussetzung ausgehend, das Ursächliche dieser Wirkungen sei ein besonderer Stoff, gab er demselben den Namen Ozon (ὄζω, ich rieche), um damit die Art, wie es sich unserer Wahrnehmung zuerst aufgedrängt hat, zu bezeichnen.

Zahlreiche durch die Entdeckung des Ozons hervorgerufene Untersuchungen führten bald zu der Erkenntniß, daß dasselbe nicht etwa, wie anfangs vermuthet, ein neuer Stoff, sondern nur ein in seinen Eigenschaften modificirter Sauerstoff sei. Daß ein und dasselbe Element in verschiedenen Zuständen auftreten könne, in denen es abweichende chemische und physikalische Eigenschaften darbietet, war schon früher von Berzelius an mehreren Beispielen, namentlich am Silicium und Bor, später an Phosphor, Schwefel 2c. erkannt und zugleich als die Ursache der Verschiedenheit, welche manche Verbindungen dieser Stoffe je nach ihrer Entstehung oder den darauf stattgefundenen Einwirkungen darbieten, gedeutet worden. Er brachte 1839 das Wort Allotropie (von ἀλλότροπος, anders beschaffen) in Vorschlag, um damit die Verschiedenheit des chemisch-physikalischen Charakters, mit welchem ein und dasselbe Element auftreten kann, zu bezeichnen. Der Begriff und Ausdruck ist in die Wissenschaft aufgenommen worden und würde also auf den Sauerstoff Anwendung finden, indem wir das Ozon als eine allotropische Abänderung des gewöhnlichen Sauerstoffs erkennen.

Der Sauerstoff kann sowohl im gewöhnlichen gasförmigen Zustande als an gewisse feste und flüssige Stoffe mechanisch gebunden, oder auch in seiner chemischen Vereinigung mit andern Körpern den Ozoncharakter an sich tragen.

Durch die bis jetzt versuchten Mittel der Ozonisirung freien Sauer-

stoffs ist es nicht gelungen, mehr als einen verhältnißmäßig kleinen Theil reinen oder atmosphärischen Sauerstoffs in Ozon umzuwandeln. Ebenso ist der Ozongehalt des durch elektrolytische Zersetzung von Wasser abgeschiedenen Sauerstoffs nur gering.

Die Gegenwart von Ozon in der Umgebung einer in Thätigkeit gesetzten Elektrisirmaschine oder andern Quellen der Reibungselektricität giebt sich theils durch den eigenthümlichen Geruch, theils dadurch zu erkennen, daß innerhalb jenes Bezirkes aus Jodkalium Jod frei gemacht wird. Von letzterem Verhalten überzeugt man sich am leichtesten, wenn man der Spitze eines auf den Conductor der Elektrisirmaschine aufgesetzten Metallstabes ein Stück feuchten Papiers gegenüber hält, welches mit einem Gemische von verdünnter Jodkaliumlösung und Stärkekleister überzogen ist: die von dem elektrischen Strahlenbüschel getroffenen Stellen des Papiers werden, vermöge der Einwirkung des freigemachten Jods auf die Stärke, sofort gebläut. Ebenso ist das Ozon in der Luft eines Glasgefäßes, durch welche elektrische Funken hindurchschlagen, zu erkennen. Leitet man reines und vollkommen trockenes Sauerstoffgas (etwa solches, welches aus chlorsaurem Kalium entwickelt wird) durch ein Glasrohr, in welches ein Paar innerhalb des Rohres auf Entfernung von ungefähr 1 Centimeter von einander abstehende Platindrähte eingeschmolzen sind, und ist das äußere Ende des einen Drahtes mit dem Conductor einer in Thätigkeit gesetzten Elektrisirmaschine, das äußere Ende des anderen Drahtes mit dem Erdboden in leitende Verbindung gesetzt, so zeigt das aus dem Rohr austretende Sauerstoffgas gleichfalls Ozonreactionen. Ebenso wie die künstlich hervorgerufene Elektricität wirkt diejenige des Blitzes und überhaupt die in der Erdatmosphäre durch natürliche Ursachen sich erzeugende. Schon aus dieser Ursache ist die freie atmosphärische Luft stets und, nach Maßgabe der vorhandenen Luftelektricität, in wechselndem Grade ozonhaltig. Freilich ist der Gehalt der Atmosphäre an Ozon nur äußerst klein, aber dennoch läßt sich eine große Zahl von Oxydationsvorgängen in der Natur auf das sehr energisch wirkende Ozon zurückführen. Der Ansammlung ozonischen Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft wirkt das Vorhandensein oxydirbarer, namentlich organischer Substanzen, von welchen er in Beschlag genommen wird, entgegen. Daher beobachtet man keine Bläuung von Jodkaliumstärkepapier, wenn dasselbe an Verwesungsherden, z. B. in Stallräumen, Dungstätten 2c. aufgehängt wird.

Beim Elektrisiren eines abgeschlossenen Luftvolumens nimmt die Menge des Ozons in der ersten Zeit zu, später aber wieder ab, so daß immer nur ein sehr geringer Theil des Sauerstoffs in Ozon verwandelt wird, wenn nicht etwa ein Stoff vorhanden ist, der das in jedem Augenblicke erzeugte Ozon chemisch bindet, z. B. feinvertheiltes feuchtes metallisches Silber, welches sich dabei in Silbersuperoxyd verwandelt. Hohe Temperatur schließt die Bildung von Ozon aus, und ebenso wird bereits ozonisirter Sauerstoff durch Erhitzung wieder in gewöhnlichen zurückgeführt.

Zur Hervorrufung des Ozons durch elektrolytische Wasserzersetzung

ist es nöthig, daß das Wasser frei von oxydirbaren Substanzen und die positive Elektrode (der Pol, an welchem das Sauerstoffgas frei wird) ein nicht oxydirbares Metall, am besten Platin, sei. Der Gehalt des zu zersetzenden Wassers an beigemischter Schwefelsäure ist von Einfluß auf den Reichthum des freiwerdenden Sauerstoffs an Ozon, und zwar hat sich als die geeignetste Säuremischung eine verdünnte Schwefelsäure erwiesen, die auf 1 Maß Schwefelsäure 5 Maß Wasser enthält. Vortheilhaft wirkt außerdem noch ein Zusatz von Chromsäure zu dem zu zersetzenden Wasser.

Die Ozonisation des Sauerstoffgases durch Phosphor kann man sich am leichtesten veranschaulichen, wenn man in eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Glasflasche, auf deren Boden sich etwas Wasser befindet, eine Phosphorstange wirft, so daß dieselbe höchstens bis zur Hälfte von Wasser bedeckt ist. Zugleich mit der bei gewöhnlicher Temperatur alsbald beginnenden Oxydation des Phosphors, welche sich durch das Emporsteigen einer Rauchsäule von phosphoriger Säure zu erkennen giebt, macht sich der Geruch nach Ozon bemerkbar, und feuchtes Jodkalium-Stärkekleisterpapier in die Flasche hineingehalten wird gebläut. Das Wasser wirkt bei diesem Versuche dadurch fördernd auf die Ozonbildung, daß es die sich bildende phosphorige Säure auflöst, und der Luft eine immer erneute Oberfläche oxydfreien Phosphors verschafft. Läßt man trockene Luft von gewöhnlicher Temperatur und Dichtigkeit über Phosphor strömen, so bedeckt dieser sich bald mit einer Schicht phosphoriger Säure, welche die Berührung und damit die Ozonbildung hemmt; letztere beginnt aber sogleich wieder, wenn man dem Phosphor durch vorsichtiges Erwärmen eine reine Oberfläche giebt. Alle Bedingungen, welche die Verdampfung des Phosphors hemmen oder beschleunigen, beeinträchtigen oder fördern auch die Ozonisation, so daß diese in erwärmtem oder verdünntem und ebenso in strömendem Sauerstoffgase lebhafter stattfindet, als in reinem Sauerstoff, in welchem sie erst bei 24° eintritt, bei gewöhnlicher Temperatur aber sofort stattfindet, wenn dem Sauerstoffgase eine hinreichende, d. i. etwa vier- bis fünffache Menge Wasserstoffgas oder Stickstoffgas beigemengt wird. Für die atmosphärische Luft treten eben darum, weil sie den Sauerstoff in diesem stark verdünnten Zustande enthält, die Ozonisations- und die damit in Zusammenhang stehenden Licht- und Oxydationserscheinungen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, und werden durch Verdünnung der Luft mittelst der Luftpumpe gesteigert, durch Zusammendrückung der Luft gehemmt. Alles, was außerdem das Leuchten und die Oxydation des Phosphors in der Luft beeinträchtigt, wirkt auch der Ozonbildung entgegen, so namentlich die Gegenwart geringer Mengen von ölbildendem Gas ($^1/_{400}$), desgleichen die Dämpfe von Aether, Alkohol, vieler ätherischer Oele, schwefliger Säure, Untersalpetersäure u. s. w. Zu erwähnen ist noch, daß Phosphor nur in seiner gewöhnlichen Beschaffenheit, nicht in der amorphen Modification, den Sauerstoff zu ozonisiren befähigt ist.

Ueber die Natur u. s. w. des Ozons sind seit seiner Entdeckung zahlreiche und theilweise äußerst interessante Untersuchungen ausgeführt

worden, auf deren Resultate aber hier nicht weiter eingegangen werden kann. Es möge genügen, kurz noch die charakteristischen Eigenschaften anzuführen.

Außer durch den eigenthümlichen Geruch unterscheidet das Ozon sich von dem gewöhnlichen Sauerstoff besonders durch sein größeres specifisches Gewicht, welches 1,658 beträgt. Aus diesem specifischen Gewicht berechnet sich das Molekulargewicht des Ozons zu 48, es sind also in einem Molekül Ozon 3 Atome Sauerstoff, während ein Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs aus nur 2 Atomen besteht. Kommt Ozon mit oxydirbaren Körpern zusammen, so bewirkt es die Oxydation weit energischer als der gewöhnliche Sauerstoff, es verbindet sich hierbei aber nur ein Atom aus dem Ozonmolekül mit dem zu oxydirenden Körper, die beiden übrigen Atome bleiben zurück als ein Molekül gewöhnlichen Sauerstoffs. Daher ist es zu erklären, daß bei der durch Ozon bewirkten Oxydation keine Volumverminderung stattfindet. Ob, wie von verschiedenen Seiten vermuthet wird, allen Oxydationsprocessen eine wenn auch noch so unmittelbar vorausgehende Allotropisirung des Sauerstoffs zu Grunde liegt, ist eine Frage, deren Lösung die Zeit vielleicht herbeiführen wird.

Verbreitung des Sauerstoffs auf der Erdoberfläche, seine Beziehungen zu den organischen Naturreichen und seine agronomische Bedeutung.

§. 28. Durch seine allverbreitete Gegenwart auf der Erdoberfläche und durch seine ebenso prägnant als vielseitig hervortretenden chemischen Beziehungen zu den übrigen Stoffen wird der Sauerstoff das mächtigste Werkzeug der allgemeinen irdischen Stoffmetamorphose, besonders im Gebiete der organischen Welt, wo er fortwährend aufbauen und einreißen, schaffen und vernichten, erhalten und umgestalten hilft, das Lebendige tödtet und aus dem Tode neues Leben erweckt. Wenn man ihn daher bald, nachdem er entdeckt war, freilich nach einem nur einseitigen Gesichtspunkte, Lebensluft nannte, so ist diese Bezeichnung zutreffender, als diejenige, die ihm später verblieb. Wir brauchen uns nur den Sauerstoff wegzudenken von der Erde, und wir ziehen aus seinem Verschwinden den Schluß, daß damit nicht nur das organische Leben, sondern auch alle sonstigen Bewegungen und Umgestaltungen der Oberfläche, welche nicht ausschließlich physikalischer Art sind, aufhören müssen.

Die atmosphärische Luft (trocken und kohlensäurefrei gedacht) enthält in allen bis jetzt geprüften Höhen-Niveaus 23 Gewichtsprocente freien Sauerstoffs, entsprechend, wenn wir uns denselben zu einer tropfbaren Flüssigkeit von der Dichtigkeit des Wassers condensirt denken, einer die Erdoberfläche einhüllenden Schicht von 7 Fuß Mächtigkeit, da das Gewicht des ganzen Luftmeeres demjenigen einer Wassersäule von 32 Fuß gleichgesetzt werden kann. Vergleichen wir mit dieser Menge alles vorhandene oxydirbare Material bis zu der Tiefe, wohin überhaupt die chemische Wechselwirkung von der Oberfläche aus reicht, so erscheint

sie uns überwiegend groß, wenigstens mehr als genügend, um nicht nur das Quantum der vorhandenen Mineralsubstanzen, welche noch nicht mit Sauerstoff gesättigt sind, sondern auch die ganze organische Schöpfung und deren aus vergangenen Jahrtausenden angehäufte kohlige Reste zu verzehren. Das Gesammtgewicht der Atmosphäre berechnet sich zu 112500 Billionen Centnern, die ganze in der Luft enthaltene Sauerstoffmenge also zu 25825 Billionen Centnern.

Wir müssen hierbei zugleich derjenigen Verbreitung des freien, also zu Oxydationsprocessen disponiblen Sauerstoffs gedenken, welche bedingt ist durch die Löslichkeit desselben in Wasser, und durch sein Eindringen in die lockeren Gesteine, Ackererden und sonstige größere Erdgemenge, und in die lebenden Pflanzen- und Thierkörper.

Im gebundenen Zustande erscheint der Sauerstoff schon dadurch als prävalirender Bestandtheil der Erdoberfläche, daß das Weltmeer über Dreiviertel der letzteren ausmacht, das Wasser aber aus 8 Gewichtstheilen Sauerstoff gegen 1 Theil Wasserstoff besteht. Unter den Bestandtheilen der festen Erdrinde prävalirt die Kieselerde mit 53,33 Procent Sauerstoff; die sonstigen festen Mineralsubstanzen, aus denen die verbreitetsten Gebirgsarten bestehen, sind gleichfalls Sauerstoffverbindungen: die Thonerde mit 46,6, der kohlensaure Kalk mit 48, der Gyps mit 55,81, das Eisenoxyd mit 30 Procent Sauerstoff. Der lebende Pflanzen- und Thierkörper besteht, abgesehen von dem Wassergehalte, welcher allein über Dreiviertel des Gewichts ausmacht, aus Verbindungen, von denen die am häufigsten und reichlichsten vorkommenden, nämlich bei den Pflanzen die Pflanzenfaser, bei den Thieren die eiweißartigen Stoffe, resp. über 40 und über 20 Procent Sauerstoff enthalten.

§. 29. Zu den wesentlichsten Bedingungen des organischen Lebens gehört der Wechselverkehr der Organismen mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft. Das Erwachen des Lebens in einem Samenkorn, welches keimen soll, wird vermittelt durch das Zusammenwirken von Sauerstoff mit einem richtigen Maße von Feuchtigkeit und Wärme. Letztere beiden Bedingungen allein reichen nicht aus, so daß in einer feuchten und mäßig warmen Umgebung, welche dem Samenkorn entweder gar keinen Sauerstoff darbietet, oder dessen Activität aufhebt, der Keimungsproceß überhaupt unmöglich, bei beschränkter Zufuhr mindestens gehemmt oder verlangsamt ist. Die Fähigkeit des Sauerstoffs, die zur Anregung des Keimungsprocesses erforderliche Oxydation zu bewirken, kann u. A. durch das gleichzeitige Vorhandensein von Kohlensäure aufgehoben werden. Daher muß bei dem Unterbringen des Samens im Erdboden (dessen eingeschlossene Luft mit der Tiefe an Kohlensäuregehalt zunimmt) darauf Bedacht genommen werden, daß er keine zu tiefe Bedeckung erhalte, und daß letztere aufgelockert sei, um die Luft genügend eindringen zu lassen. Die Wirkungen des von dem Samenkorn aufgenommenen Sauerstoffs geben sich zu erkennen theils an der als Oxydationsproduct abgeschiedenen Kohlensäure, theils an der Wärmeentwickelung, welche bei der Malzbereitung, vermöge der Zu-

sammenhäufung größerer Mengen von keimendem Getreide, sehr deutlich hervortritt, und in gewissem Grade als Maß für den fortschreitenden Keimungsproceß dienen kann. Durch einen sehr einfachen Apparat belehrt man sich über die Sauerstoffmengen, welche beim Keimen verschiedener Samen von diesen absorbirt werden: Derselbe besteht in einer Glasflasche, in deren Mündung ein zweimal knieförmig gebogenes Glasrohr luftdicht eingesetzt ist; der zweite Schenkel des Rohrs ist über 760 Millimeter lang und senkrecht nach unten gerichtet. Bringt man nun eine Anzahl Samen, deren Gesammtvolumen etwa $^1/_{50}$ von dem Inhalte der Flasche beträgt, nebst der zum Keimen ausreichenden Menge von Wasser und daneben ein zur Hälfte mit Kalilauge gefülltes schmales Glasgefäß in die Flasche, so giebt sich das Verschwinden des Sauerstoffs aus der Umgebung der Samen dadurch zu erkennen, daß aus einem mit Quecksilber gefüllten Gefäße, in welches die Mündung des langen Glasschenkels eintaucht, das Quecksilber in dem Glasrohre aufsteigt. Die beim Keimen sich bildende Kohlensäure wird von der Kalilauge absorbirt, kann daher weder die fernere Einwirkung des übrig bleibenden Sauerstoffantheils auf den Keimungsproceß noch die der Sauerstoffabsorption entsprechende Volumsverminderung des abgesperrten Gases beeinträchtigen. Kennt man nun den ursprünglichen Luftgehalt der Flasche und des Glasrohrs, so läßt sich aus dem Niveau, bis zu welchem das Quecksilber in dem Rohre emporsteigt, und der nöthigen Reduction von Temperatur, Barometerstand und Tension der Dämpfe der Sauerstoffconsum leicht berechnen. Wäre z. B. nach einiger Zeit bei unverändert gebliebener Temperatur (15° C.) und Barometerstand (760 Millimeter) das Quecksilber um 79,8 Millimeter gestiegen, so würden 10,5 Procent von dem Luftgehalt der Flasche verschwunden sein. Wieviel diese 10,5 Procent wiegen, berechnet sich leicht auf folgende Weise: gesetzt der Inhalt der leeren Flasche und des angesetzten Rohrs beträgt 515 Cubikcentimeter, das Volumen des eingebrachten Samens und des Wassers zusammen 15 Cubikcentimeter, so sind bei Einleitung des Versuchs 500 Cubikcentimeter Luft von der gegenwärtigen Temperatur und der dem beobachteten Barometerstande entsprechenden Dichtigkeit eingeschlossen; die aus dem Emporsteigen des Quecksilbers auf 79,8 Millimeter als verschwunden erkannte Sauerstoffmenge (10,5 Procent von dem Volum der ganzen Luft) beträgt daher, da 1000 Cubikcentimeter Sauerstoff von 15° C. und bei 760 Millimeter Barometerstand 1,355 Gramm wiegen, 52,5 Cubikcentimeter = 0,071 Gramm. Nebenbei sei bemerkt, daß dasselbe Experiment auch zu gewissen agronomischen Versuchen empfohlen werden kann, z. B. um zu ermitteln, in welchem Grade ein humushaltiges Erdgemisch zur Absorption von Sauerstoff, also zur Verwesung disponirt ist. — Wendet man bei Keimungsversuchen statt atmosphärischer Luft reines Sauerstoffgas an, so ist im Allgemeinen die innerhalb einer gewissen Zeit von den Samen absorbirte Sauerstoffmenge größer, und ist die Menge der Samen im Verhältniß zum Volumen der eingeschlossenen Luft groß genug, so kann man sich überzeugen, daß der Keimungsproceß und die Aufnahme von Sauerstoff durch die Samen noch fortdauert,

nachdem das Quecksilber gegen 600 Millimeter in dem Rohre emporgestiegen ist, also das die Samen umgebende Gas weniger als ein Viertel seiner ursprünglichen Dichtigkeit besitzt. Vergleicht man den Sauerstoffverbrauch mehliger Samen mit dem von öligen, z. B. einer Getreideart mit demjenigen von Raps, so zeigt er sich bei letzterem um das Mehrfache größer, was sich leicht daher erklärt, daß bei den öligen Samen das zur Ernährung der jungen Organe bestimmte Fett erst einen Theil seines Kohlenstoffs und Wasserstoffs durch Oxydation verlieren muß, damit die daraus entstehende organische Substanz ihrer Zusammensetzung nach den näheren Bestandtheilen der neuzubildenden Organe gleich sei. Bei einem solchen vergleichenden Versuche, den Schulze mit Weizen und Raps anstellte, consumirten 10 Gramm Weizenkörner, indem sie soweit keimten, wie man es bei der Malzbereitung geschehen läßt, 0,063 Gramm Sauerstoff, ein gleiches Gewicht Rapskörner in derselben Zeit und unter den gleichen äußeren Bedingungen 0,191 Gramm, d. i. mehr als dreimal so viel.

Der Antheil des die Pflanzen umgebenden Sauerstoffs an ihren vital-chemischen Vorgängen begleitet sie durch ihr ganzes Leben, und zwar zum Theil in demselben Sinne, wie bei der ersten Erweckung der Lebensthätigkeit im keimenden Samenkorn. Der Wechselverkehr der Pflanze mit der Luft wird vermittelt durch besondere Organe an ihrer Oberfläche, welche das Ein- und Austreten von Wasserdampf und anderen Gasen gestatten. An den überirdischen Theilen der Pflanzen sind es hauptsächlich die Blätter und bei diesen meistens die Unterseite, an der wir durch das Mikroskop zahlreiche spaltförmige Oeffnungen als die eigentlichen Ein- und Austrittsstellen der Gase unterscheiden. Als allgemein gültige Thatsache können wir annehmen, daß bei Abschluß des Lichtes fortdauernd mehr Sauerstoffgas aus der umgebenden Luft in diese Spaltöffnungen eintritt, als von den Blättern und übrigen grünen Theilen wieder an die Luft abgegeben wird. Dagegen ist die aus den Spaltöffnungen im Dunkeln austretende Luft stets reicher an Kohlensäure als die atmosphärische Luft. In gewissem Grade läßt sich diese Aufnahme von Sauerstoff und darauf folgende Ausscheidung von Kohlensäure mit der Athmung der Thiere vergleichen, auch ist sie ebenso wie die letztere stets begleitet von dem Freiwerden einer in der Regel nur sehr geringen Wärmemenge, die sich jedoch zuweilen bis zu einem ganz bedeutenden Grade steigern kann. Ganz besonders ist dies der Fall bei einzelnen Blüthen und tritt am auffallendsten da hervor, wo, wie z. B. bei Victoria regia, die Blüthenorgane sehr groß sind, oder wo viele einzelne Blüthen sich an einem Kolben zusammengedrängt finden. Letzteres ist z. B. bei verschiedenen Arum-Arten der Fall. Bei Arum maculatum beobachtete Dutrochet in der Spitze des Kolbens schon zwei Tage vor dem Oeffnen der Blumenscheide eine beginnende Erhöhung der Temperatur über diejenige der umgebenden Luft; dieselbe erreichte ihren Höhepunkt, nämlich eine Steigerung um 11—12° C., im Augenblicke des Oeffnens der Blumenscheide, verminderte sich von da allmälig auf ein Minimum bis zur folgenden Nacht, stieg dann am andern

Morgen wieder, und nachdem sie gegen Mittag das Maximum des vorigen Tages noch überschritten, hörte sie allmälig ganz auf. Ob die Wärmeentwickelung hierbei der Sauerstoffabsorption und Kohlensäureausscheidung correspondirt, ist bisher durch Versuche noch nicht festgestellt worden. — Eine gesteigerte Aufnahme von Sauerstoff und damit zusammenhängende Abscheidung von Kohlensäure findet wiederum beim Reifen der Früchte statt. Auch über diese Verhältnisse ist die Untersuchung noch bei weitem nicht abgeschlossen, so werthvolles Material auch durch die Arbeiten des um die ganze Lehre von der Pflanzenrespiration hochverdienten Saussure, sowie die späteren Berard's, Couverchel's und Fremy's gegeben ist. — Daß die Wurzeln des Zutritts sauerstoffhaltiger Luft bedürfen, wird allgemein angenommen und scheint aus den alltäglichen Erfahrungen über den vortheilhaften Einfluß des Luftzutritts zu den oberen Bodenschichten, in welchen sich die Wurzeln vorzugsweise ausbreiten, einfach hervorzugehen; indessen ist es hierdurch ebensowenig wie durch die wirklich beobachtete Aufnahme von Sauerstoff durch die Wurzeln bewiesen. Sollte die Annahme wirklich begründet sein, so würden wir nach dieser Beziehung den tiefgehenden und den flach sich ausbreitenden Wurzeln eine verschiedene functionelle Bedeutung beizumessen haben. Praktisch richtig ist es jedenfalls, zu wissen — und darüber dürfen wir wohl nicht im Zweifel sein. — daß die den Zutritt der Luft zu den Wurzeln abschließenden Bedingungen unbedingt nachtheilig auf die Pflanzen wirken, mag dieser Einfluß nun aus einem Mangel einer die Wurzeln direct betreffenden Lebensbedingung hervorgehen, oder dadurch vermittelt sein, daß der mangelnde Sauerstoff anderweitige schädliche Einwirkungen, etwa durch fehlerhafte Zersetzung der Bodenbestandtheile, zur Entwickelung kommen läßt.

§. 30. Während bisher nur von der Aufnahme des atmosphärischen oder des im Boden und in der Bodenfeuchtigkeit gelöst enthaltenen Sauerstoffs durch die Pflanzen die Rede war, haben wir unsere weitere Aufmerksamkeit denjenigen Lebensvorgängen in der Pflanze zuzuwenden, durch welche sie unorganische Oxyde, namentlich Kohlensäure und Wasser, dadurch assimiliren und in organische Substanz umwandeln, daß sie dieselben unter Abscheidung von Sauerstoffgas einer chemischen Zersetzung unterwerfen. — Nachdem schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts Bonnet auf die Beziehungen der Pflanzenblätter zur Luft hingewiesen, stellte im Jahre 1771 der englische Physiker Priestley, einer der beiden glorreichen Entdecker des Sauerstoffs, die ersten Versuche über die Wirkung lebender Pflanzen auf Luft an, in welcher ein Licht gebrannt hatte und welche dadurch zur ferneren Unterhaltung des Verbrennungsprocesses ebenso wie zum Athmen untauglich geworden war. Er machte die überraschende und durch wiederholte Versuche bestätigte Beobachtung, daß die verdorbene Luft, indem Pflanzen darin vegetiren, „wiederhergestellt", d. i. zur Unterhaltung der Verbrennung wieder tauglich gemacht wird. Da seine wissenschaftlichen Arbeiten weniger die lebenden Pflanzen betrafen als nach einer andern Richtung hin gingen, so verfolgte er jene Beobachtung nicht weiter, gab aber durch dieselbe einzelnen Zeitgenossen

Anregung zu besonderen Forschungen über das Verhalten der Gewächse zur Luft. Unabhängig von einander machten 1779 die Engländer Ingenhous und der Genfer Gelehrte Sennebier die Wirkung des Sonnenlichtes auf die Pflanzen zum Gegenstande solcher tiefer eingehenden Forschungen. Diese Männer, deren Schriften zu lesen jedem Naturforscher noch jetzt die größte Freude gewähren muß, sind als die eigentlichen Urheber unserer Kenntnisse von der Pflanzenrespiration, als die Entdecker der wichtigen Thatsache zu verehren, daß die Pflanzen den zum Aufbau ihres Organismus erforderlichen Kohlenstoff in Form von Kohlensäure aus der Luft entnehmen, und dieselbe unter dem Einflusse des Lichtes assimilirend in entsprechendem Verhältnisse Sauerstoffgas abscheiden. Noch unter der Mitwirkung Sennebier's, später aber selbstständig und mit exacteren Untersuchungsmitteln arbeitend, verfolgte sein Landsmann, Th. de Saussure, dieselbe Bahn, und brachte die ganze Frage soweit zum Abschluß, wie es der Standpunkt der Wissenschaft zu Anfang dieses Jahrhunderts gestattete. Die Untersuchung beschränkte sich keineswegs auf das Verhalten der Blätter und sonstigen grünen Pflanzentheile unter dem Einflusse des Lichtes gegen die ihnen sowohl in der freien Luft, als in künstlichen Luftgemischen und unter Wasser dargebotene Kohlensäure, sondern umfaßte vielmehr die gesammten Beziehungen des vegetabilischen Lebensprocesses zur Luft, dehnte sich also namentlich auch aus auf die im vorigen §. besprochenen Oxydationsvorgänge (Aufnahme von Sauerstoff und Ausscheidung von Kohlensäure), welche die Pflanze unter verschiedenen Zuständen erfährt. Unter den Naturforschern, welche später dieselbe Bahn betraten, ist hauptsächlich der mecklenburgische Apotheker C. Chr. Grischow zu nennen. Seine im Jahre 1817 angestellten und in einer besonderen Schrift 1819 publicirten Versuche bestätigen zwar im Allgemeinen die Saussure'schen Arbeiten, lassen es aber zweifelhaft, ob der Sauerstoffabscheidung durch die Pflanzenwelt unter dem Einflusse des Lichtes diejenige Bedeutung zukommt, welche aus den Saussure'schen Untersuchungen sich zu ergeben schien, daß dieselbe nämlich als das Mittel anzusehen ist, durch welches das Gleichgewicht zwischen Sauerstoff und Kohlensäure in der Atmosphäre erhalten wird. Nach dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft gilt es als feste Thatsache, daß wir in den Pflanzen und der Wirkung des Lichtes auf dieselben die Quelle der auf der Erde aus unorganischem Materiale sich erzeugenden organischen Substanzen zu suchen haben, und daß dieser Erzeugung brennbarer organischer Substanz aus Kohlensäure und Wasser die Freiwerdung von Sauerstoffgas entspreche, welches auf diesem Wege in die Luft zurückkehrt als Ersatz für den durch das Athmen der Menschen und Thiere, durch Verbrennungs- und sonstige Oxydationsprocesse consumirten Antheil. Wenn jene Ueberzeugung auch in die wissenschaftliche Behandlung der wichtigsten Probleme der Landwirthschaft eingedrungen ist, so dürfen wir dies als eins der hauptsächlichsten Verdienste Liebig's rühmen.

Auch das große Bereich der in den einzelnen Individuen zwar bis zur mikroskopischen Kleinheit herabgehenden, dafür aber um so mehr

durch ihre massenhafte Entwickelungen an dem Haushalte der Natur betheiligten niederen Pflanzenorganismen, welche die Gewässer der Erde erfüllen und mehr oder minder unsichtbar in allem feuchten Erdreiche vegetiren, sind, sofern sie grün gefärbt sind, Quellen der Sauerstoffabscheidung und der Erzeugung organischer Substanz. An den Pilzen dagegen und allen nicht grün gefärbten Pflanzen ist bis jetzt nur das entgegengesetzte Verhalten beobachtet worden.

§. 31. Der Sauerstoff wurde bald nach seiner Entdeckung Lebensluft genannt, da man erkannte, daß die Tauglichkeit der atmosphärischen Luft zur Unterhaltung des Athmungsprocesses bei Menschen und Thieren auf der Gegenwart des Sauerstoffs, also desselben Gemengtheiles beruhe, welcher den Verbrennungsproceß bedingt. Erlischt das thierische Leben in einem beschränkten und von außen fest abgeschlossenen Luftvolum, so ist dies in der durch die Athmung bewirkten Verminderung des Sauerstoffs und der Gegenwart der an seine Stelle getretenen Kohlensäure begründet. Der Consum des durch die Athmung dem Körper zugeführten Sauerstoffs findet nicht sowohl in den zur Aufnahme der eingeathmeten Luft zunächst bestimmten Respirationsorganen, als vielmehr in allen Theilen des Körpers statt, soweit denselben das Blut zugeführt wird, welches in jenen Organen durch die Wandungen der feinen Gefäße hindurch Sauerstoff aufgenommen und Kohlensäure abgegeben hatte. Für die Unterhaltung aller Lebensfunctionen des Thierkörpers ist der unausgesetzte chemische Stoffumsatz wesentliche Bedingung. Dieser Stoffumsatz wieder beruht auf Oxydationsprocessen, denen nicht bloß die in das Blut übergeführten Bestandtheile der Nahrung, sondern auch die Körperorgane selbst mit unterworfen sind, und welche wir als die vorzüglichste Quelle der thierischen Wärme und der Krafterzeugung ansehen dürfen. Was die Art der Einführung der Athmungsluft in den Körper betrifft, so geschieht sie bei den höheren Thierklassen durch die bekannte Lungenathmung, bei den Insekten durch die den Körper durchziehenden Luftkanäle (Tracheen), bei den im Wasser lebenden Thieren durch Uebertragung des im Wasser gelösten Sauerstoffs auf die Kiemen oder sonstige zur Aufnahme des Sauerstoffs bestimmte Organe.

Bei Versuchen am menschlichen Körper fand man in der von einem gesunden Manne bei ruhigem Athem exspirirten Luft durchschnittlich 4,334 Volumprocente Kohlensäure (d. i. etwas mehr als hundertmal so viel als in der eingeathmeten Luft durchschnittlich enthalten ist). Der Sauerstoff der ausgeathmeten Luft beträgt nur 17,3 Procent, also ungefähr 3,7 Procent weniger wie derjenige der eingeathmeten Luft, und es verhält sich die Menge der exspirirten Kohlensäure zu dem Volum des bei jeder Athmung absorbirten Sauerstoffs wie 85 : 100. Da die Luft bei ihrem Verweilen in den Lungen sich auf die Körpertemperatur (auf 36,2 bis 37,5° C.) erhöht, so beladet sie sich entsprechend mit Wasserdampf. Die auf diese Weise bei einem erwachsenen Menschen in 24 Stunden exhalirte Wassermenge kann zu ungefähr 350 Gramm veranschlagt werden. Was die absoluten Mengen der ausgeathmeten Kohlensäure betrifft, so lassen sich darüber keine allgemein gültige Zahlen

geben, da dieselbe von den verschiedensten Bedingungen abhängig ist und sich mit Alter, Lebensweise, Ernährung, Aufenthaltsort u. s. w. bedeutend ändert. Ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse würde hier zu weit führen, wenn auch die Bedeutung nach dieser Richtung hin angestellter Untersuchungen für viele der wichtigsten landwirthschaftlichen Fragen eine nicht zu verkennende ist.

Der Aufenthalt von Menschen und Thieren in geschlossenen Räumen muß nothwendig auf die Zusammensetzung der Luft in diesen Räumen von Einfluß sein. Es fragt sich: in welchem Grade der Sauerstoffgehalt der Luft vermindert und die Kohlensäuremenge vermehrt werden kann, ohne daß sich eine nachtheilige Einwirkung des längeren Aufenthaltes in solcher Luft auf den Gesundheitszustand äußert. Nach den bisherigen Beobachtungen scheint weniger eine Verminderung des Sauerstoffgehaltes um mehrere Procente, als die, wenn auch nur bis auf $1/2$ Procent gesteigerte Ansammlung von Kohlensäure, und die namentlich in Viehställen aus der Zersetzung des Düngers sich entwickelnde anderweitige Verunreinigung mit Ammoniak- u. s. w. Dämpfen schädlich zu wirken. Wären die Räume so fest geschlossen, daß ein Wechsel der Luft gegen die freie Atmosphäre gar nicht stattfinden könnte, so ließe sich leicht durch Rechnung finden, welche Veränderungen die Luft durch die darin respirirenden Menschen oder Thiere in einer gewissen Zeit erleidet. Ein Wohnzimmer z. B. von 7 Meter Länge, 5 Meter Breite und 4 Meter Höhe bietet einen Luftraum von 140 Cubikmetern oder 140,000 Litern dar; der Sauerstoff in dieser Luft (21 Volumprocente) ist = 29,400 Liter, oder dem Gewichte nach (bei + 15° C. und dem mittleren Barometerstande) = 39,837 Gramm. Nehmen wir nun an, daß von 10 Personen, welche sich in dem Zimmer aufhalten, jede in 24 Stunden durchschnittlich 500 Liter Sauerstoffgas verzehrt, alle 10 also 5000 Liter zum Verschwinden bringen; so würde nach 24 Stunden der Sauerstoffgehalt der Luft des Zimmers sich um $\frac{1}{5{,}88}$ oder von 21 Volumprocenten auf 17,429 Procent vermindert haben. Die Kohlensäuremenge von jeder Person auch nur zu 400 Liter in 24 Stunden veranschlagt, giebt eine solche Anhäufung derselben durch die 10 Personen, daß die Luft nach dem angenommenen Zeitraum 2,875 Procent Kohlensäure enthalten würde, ein Quantum, welches viel zu groß ist, um länger als kurze Zeit ertragen werden zu können. Wäre anzunehmen, daß ein Kohlensäuregehalt von höchstens $1/4$ Procent für die Dauer unschädlich sei, so würde dieses Maximum schon durch eine einzige Person in dem bei unserer Rechnung angenommenen, doch verhältnißmäßig großen, Zimmerraume herbeigeführt werden. Die Voraussetzung, daß die Luft eines abgeschlossenen bewohnten Raumes sich gegen die freie Luft gar nicht austausche, kommt freilich nie zur Anwendung, da Thüren und Fenster mehr oder minder undicht schließen und selbst die Wände meistens einen solchen Grad von Porosität besitzen, daß ein gewisser Austausch der Luft durch sie hindurch stattfindet. Es ist aber leicht begreiflich, daß bei der, durch die gewöhnlichen Umstände bedingten Beschränkung

des Luftwechsels gar leicht um so mehr eine die Gesundheit gefährdende Verderbniß der Luft eintreten kann, je kleiner der Raum ist im Verhältniß zu der Zahl von Personen oder Thieren, welche sich darin aufhalten sollen. Bei der Untersuchung von Luft aus Räumen, worin viele Personen zusammengedrängt gewesen waren, fand man stets nur sehr geringe Unterschiede im Sauerstoffgehalte gegen denjenigen der freien Luft, die Kohlensäuremenge aber nicht selten bis zu 1 Procent und darüber (in Schulzimmern bis über 3 Procent) vermehrt. Dies erklärt sich aus dem bekannten Diffussionsverhältnisse der beiderlei Gase. Ein großes Unrecht begehen diejenigen, welche auf Grund der wenigen bis jetzt angestellten Beobachtungen, wonach ein Gehalt der zur Einathmung dienenden Luft von selbst mehr als 1 Procent Kohlensäure unschädlich sein soll, die Anordnung gehöriger Ventilation in Wohnräumen und Viehställen für überflüssig halten, oder wenigstens meinen, daß diätetische Maßregeln dieser Art leicht übertrieben werden können.

Die Athmung der Fische und anderer im Wasser lebender Thiere geschieht durch Uebertragung des im Wasser gelösten Sauerstoffs auf die Kiemen oder sonstigen vom Wasser bespülten Organe, welche den Gasaustausch des Thierkörpers gegen das im Wasser gelöste Gas vermitteln sollen. Als normale Beschaffenheit des diesem Zwecke dienenden Wassers können wir diejenige ansehen, welche das mit der atmosphärischen Luft fortdauernd in möglichst innige Berührung kommende und von sauerstoffconsumirenden Stoffen befreite Wasser darbietet. Diese Bedingungen z. B. erfüllt das in einem Porcellangefäß frisch aufgesammelte Regenwasser. Die in solchem Wasser von + 11°, 4 C. aufgelöste Luft fand Baumert bestehend in 100 Raumtheilen aus 64,67 Stickstoff, 33,76 Sauerstoff und 1,77 Kohlensäure. Beträgt die Gesammtmenge des aufgelösten Gasgemisches auf 100 Raumtheile Wasser 2,75 Volumina Gas von 11°, 4 C. und bei dem mittleren Barometerstande, so befinden sich in 100 Raumtheilen Wasser von den einzelnen Gasen gelöst 1,773 Stickstoff, 0,928 Sauerstoff, 0,040 Kohlensäure. Diese große Verschiedenheit in der Zusammensetzung der im Regenwasser gelösten Luft von der atmosphärischen Luft erklärt sich daher, daß das relative Verhältniß, in welchem gemischte Gase von reinem Wasser aufgenommen werden, abhängig ist nicht nur von dem Verhältniß, in welchem sie gemischt sind, sondern zugleich von der Löslichkeit der einzelnen und von der Temperatur. Die Löslichkeit des Stickstoffs aber verhält sich zu derjenigen des Sauerstoffs ohngefähr wie 1 : 2,6 und zu derjenigen der Kohlensäure wie 1 : 65. Die große Geneigtheit des im Wasser gelösten Sauerstoffs, auf verwesliche und andere leicht oxydirbare Substanzen überzugehen, ist die Ursache, daß bei den in der Natur vorkommenden Wässern der Gehalt an aufgelöstem Sauerstoff sich leicht vermindert. Sind nun in oder unter dem Wasser zugleich Bedingungen zur Bildung von Kohlensäure vorhanden, so vermehrt sich dadurch der Kohlensäuregehalt des Wassers. Zweierlei Ursachen sind es, welche der Verminderung des Sauerstoffgehaltes und der Vergrößerung des Kohlensäuregehaltes

entgegenwirken: einmal die Berührung des Wassers mit der Luft, und dann die im Wasser wachsenden Pflanzen. Je lebhafter das Wasser bewegt ist, und je mehr seine Berührungsfläche mit der Luft sich vergrößert, um so vollkommener muß dieses Corrigens wirken; es wird daher ein tiefes stagnirendes Wasser in dieser Beziehung einen Gegensatz zu einem flachen rasch strömenden Gebirgswasser darbieten, und es erklärt sich leicht, daß in letzterem die auf eine gesteigerte Respiration angewiesenen Wasserthiere, z. B. unter den Fischen die Forelle, wohl gedeihen, während sie dort alsbald durch Erstickung sterben.

Als Beispiele von Versuchsresultaten, welche über die Respiration von Fischen gewonnen wurden, möge noch angeführt werden, daß Baumert bei Schleien pro 100 Gramm Körpergewicht des Thieres einen Consum von 1 Cubikcentimeter Sauerstoffgas (von 0^0 und für den Druck von 1 Meter Quecksilberhöhe berechnet) in der Stunde, bei Goldfischen 2 bis 3,5 Cubikcentimeter, beim Schlammpeizger 1,5 bis 3,6 fand, und daß das Volum der erzeugten Kohlensäure bei normaler Respirationsthätigkeit 70 bis 80 Procent vom Volum des absorbirten Sauerstoffs betrug.

§. 32. Die agronomische Bedeutung des Sauerstoffs ergiebt sich einfach aus seiner allgemeinen Verbreitung und aus der chemischen Energie, welcher in dem Erdboden, im Dünger ꝛc. ein vielseitiges Gebiet des Wirkens und des Vorarbeitens für die organische Natur dargeboten ist. Ueber die Zusammensetzung der in Erdgemischen eingeschlossenen Luft hat uns eine Untersuchung von Boussingault sehr genau belehrt. Es ergab sich, daß, während die freie atmosphärische Luft in 100 Raumtheilen 20,9 Sauerstoff und höchstens 0,04 Kohlensäure enthielt, der Sauerstoffgehalt der Luft in frisch gedüngtem und von Regen durchnäßten, sandigem Boden (aus einer Tiefe von nur 35 Centimeter) auf 10,35 Procent erniedrigt war. Gegenüber dieser bedeutenden Differenz in der Bodenluft gegen die atmosphärische, zeigte sich bei allen nicht ungewöhnlich humusreichen oder frisch gedüngten Bodenarten die Abweichung zwar bei weitem nicht so groß', aber immer doch noch sehr bemerklich; z. B. in einem mit Mohrrüben bestandenen Boden, der im Jahre vorher gedüngt war, enthielt die eingeschlossene Luft 19,5 Procent Sauerstoff und 0,93 Kohlensäure; ferner fast genau damit übereinstimmend die Luft in einem Waldboden mit lehmigem Untergrunde 19,5 Procent Sauerstoff und 0,92 Kohlensäure; selbst der Lehm im Untergrunde desselben Bodens schloß Luft von 19,66 Procent Sauerstoff und 0,79 Kohlensäure ein. Der Sauerstoffgehalt der Luft in einem Spargelbeete war vor der Beimischung von Dünger 19,41, der Kohlensäuregehalt 0,85, nach dem Untergraben von Dünger und nach mehrtägigem Regen der Sauerstoffgehalt 18,8, der Kohlensäuregehalt 1,54. Die Summe der Sauerstoff- und Kohlensäureprocente betrug bei allen diesen Versuchen weniger als 20,9, d. i. die Procentzahl des normalen Sauerstoffgehaltes der atmosphärischen Luft; woraus zu folgern ist, daß, wenn der atmosphärische Sauerstoff im Boden zur Oxydation von humosen Substanzen verwendet wird, an der Oxydation

dieser Stoffe sich nicht ausschließlich der Kohlenstoffgehalt derselben betheiligt. In den tiefen Erdschichten sehen wir den Sauerstoff immer mehr verschwinden, nicht etwa weil hier die ihn consumirenden Oxydationsprocesse weiter greifend wären, sondern einfach wegen des verminderten Austausches der Gase gegen die atmosphärische Luft.

Unter den Bodenbestandtheilen sind es immer zunächst die organischen Reste der Stoppeln, abgestorbenen Wurzeln, mikroskopischen Organismen und des Düngers, auf welche sich die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs richtet, und welche den überwiegend größten Theil desselben in Anspruch nehmen.

Sie unterliegen diesem Oxydationsprocesse nach und nach vollständig, d. h. ihr Kohlenstoff verwandelt sich in Kohlensäure, der Wasserstoff in Wasser, der Stickstoff nimmt die Verbindungsform theils von Ammoniak, theils von Salpetersäure an oder wird auch im freien Zustande abgeschieden. Je nachdem nun die Oxydationsbedingungen in dem Verhältniß zu dem Hinzukommen neuen organischen Oxydationsmaterials gesteigert oder gehemmt sind, wird sich die vorhandene Menge der humosen Bestandtheile des Bodens vermindern oder vermehren, oder es tritt wenigstens annähernd ein Gleichgewichtszustand ein. Letzteres ist der gewöhnliche Fall bei regelmäßig fortgesetzter Bodencultur, und es zeigt sich dann das Niveau des Gleichgewichtszustandes, die constante Menge humoser Stoffe, hauptsächlich durch die Natur der prävalirenden unorganischen Bodengemengtheile bedingt; je mehr diese den sandigen Charakter haben, um so geringer sind die constanten Humusprocente und umgekehrt. Bei Bodenarten von bindiger Beschaffenheit werden wir nicht leicht in den Fall kommen, darauf bedacht zu sein, daß der Oxydationsproceß verlangsamt werde; hier erweisen sich vielmehr alle Mittel der beschleunigten Verwesung förderud für die Hervorrufung gesteigerter Fruchtbarkeit. In einem solchen Boden wird die Verwesung hauptsächlich gefördert durch häufiges Lockern, welches der Luft das Eindringen in denselben gestattet. Dagegen ist es wohl denkbar und durch die landwirthschaftliche Erfahrung erwiesen, daß der leichte Boden durch unvorsichtige Behandlung zum Herde einer die Bedingungen möglichster Productionsfähigkeit überschreitenden Oxydation werde, daß er sogar unter Umständen zur Sterilität herabsinke.

Die vortheilhaften Wirkungen der auf Oxydation beruhenden Verwesung des Humus erklären wir uns einmal aus der directen Beziehung der Oxydationsproducte zur pflanzlichen Ernährung, sodann aus der Vorbeugung fehlerhafter Zersetzungsprocesse und endlich daraus, daß mit der Verwesung organischer Substanzen auch die von denselben gebundenen unorganischen pflanzlichen Nahrungsstoffe und der Stickstoff aufgeschlossen werden. Unter den Oxydationsproducten des Humus kommt hauptsächlich in Betracht die in dieser Beziehung schon wiederholt erwähnte Kohlensäure, welche, durch die Wurzeln der Pflanze zugeführt, den aus der Luft aufgenommenen Antheil ergänzt und so die auf der Assimilation dieses Gases beruhende Ernährung der Pflanze unterstützt, außerdem aber auch im Boden selbst vielfach vor-

bereitend auf die dem pflanzlichen Leben dienenden Stoffumwandlungen wirkt. Da uns die Art der Betheiligung der im Wasser löslichen Humusstoffe an der Pflanzenernährung noch so gut wie unbekannt ist, so können wir auch keine hinreichend begründete Ansicht darüber haben, ob bei der Oxydation der organischen Reste im Boden humusartige lösliche Zersetzungsproducte derselben sich bilden, welche der Pflanze für deren Ernährungsbedürfniß dienen, wenn auch nur sofern sie etwa die Aufschließung unorganischer Nahrungsstoffe vermitteln helfen. Was die durch Einwirkung des Sauerstoffs auf die verweslichen Bodenbestandtheile bedingte Vorbeugung fehlerhafter Zersetzungsprocesse betrifft, so werden wir darüber, aber allerdings ohne es bis jetzt chemisch genauer erklären zu können, durch die vielen vorliegenden Erfahrungen an den zu Düngungszwecken dienenden Moderarten, bei deren Bildung der Luftzutritt ausgeschlossen oder wenigstens beschränkt war, ebenso durch die sterile Beschaffenheit, welche Ackererden durch stagnirende Nässe erhalten, hinreichend belehrt. Es wird allgemein angenommen, daß der von Wasser bedeckte, also der Lufteinwirkung entzogen gewesene Moder erst längere Zeit der Luft ausgesetzt sein müsse, ehe er aufs Feld gebracht werden dürfe, wenn man nicht Gefahr laufen wolle, den Acker, anstatt zu düngen, unfruchtbar zu machen. Wenn auch diese Annahme sich häufig als unbegründet erweist, so ist sie doch im Allgemeinen gerechtfertigt, und unbedingt einem Jeden, der eine so kostspielige Melioration unternehmen will, anzurathen, sich bei einem Agriculturchemiker deshalb Rath zu erholen. Der auf schädliche Moderarten und durch Nässe verdorbene Ackererden angewandte Begriff der Säure ist nicht immer zutreffend. In einzelnen, vielleicht sogar häufigen Fällen findet die schädliche Wirkung des namentlich durch stagnirende Nässe des Bodens bedingten Luftabschlusses ihren Erklärungsgrund in einem Fäulnißfermentationsprocesse, welcher, auf die Pflanzenwurzeln übertragen, diese tödtet und die ganze Pflanze krankhaft afficirt. Das Verhindern eines solchen Processes gehört zu den sehr wichtigen Rücksichten, welche man bei der Behandlung und Verwendung vieler Düngerarten zu beachten hat. — Die humosen Gemengtheile des Bodens, der Moderarten und des thierischen Düngers enthalten außer den eigentlichen Elementarbestandtheilen der reinen Humussubstanzen (Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff) auch mehr oder weniger die übrigen zur Pflanzennahrung erforderlichen Stoffe in theils mechanisch, theils chemisch gebundenem Zustande, so daß diese Stoffe nur unvollkommen durch Wasser daraus extrahirt oder von den Pflanzenwurzeln herausgesogen werden können. Sie bewähren daher ihre düngende Kraft nur insofern, als sie selbst durch Verwesung allmälig zerstört und so die von ihnen gebunden gewesenen Stoffe nach und nach in Freiheit gesetzt werden. Am leichtesten läßt sich jener latente Zustand nachweisen am Stickstoff, für welchen u. a. die Steinkohlen ein Beispiel seines extremsten Gebundenseins darbieten: da sie selbst nicht mehr verweslich sind, so ist auch der Stickstoff in ihnen völlig bedeutungslos für Pflanzen, deren Standort pulverisirte Steinkohlenmasse beigemengt enthält. Aehnlich indifferent verhalten sich

häufig torfige Erden, zumal wenn sie durch starke Austrocknung in einen so verhärteten Zustand übergegangen sind, daß sie kaum noch gehörig von Wasser durchweicht werden können. Sollen sie Düngungsmaterial werden, so dürfen sie nicht ausgetrocknet gewesen sein, und es bedarf der Beihülfe sehr energischer Mittel, um sie verweslich zu machen.

Ebenso wie die Uebertragung des Sauerstoffs auf oxydirbare Körper überhaupt durch Wärme, durch Mitwirkung anderer Substanzen und durch die mechanische Beschaffenheit des zu oxydirenden Stoffes vermittelt und befördert wird, so kommen diese Hülfen auch für die Hervorrufung und Beförderung des Verwesungsprocesses im Boden und Dünger in Betracht. Was die Wärme in dieser Beziehung leistet, zeigt sich, wenn wir Vergleichungen der Bodenverhältnisse in verschiedenen Jahreszeiten, in verschiedenen Klimaten und verschiedenen örtlichen Lagen oder unter sonstigen die Wärme normirenden Bedingungen anstellen. Unter sonst gleichen Umständen sehen wir die Humusmenge mit der Zunahme der Wärme sich mindern, mit der Temperaturabnahme sich conserviren. Da der lockere Boden zugleich der wärmere ist, so erklärt sich das raschere Verzehrtwerden des Düngers in ihm nicht nur aus dem begünstigteren Luftzutritte, sondern auch aus der größeren Wärmewirkung. Soll in Composthaufen oder zusammengehäuften Modererden der Verwesungsproceß eingeleitet werden, und kommt ihm nicht eine freiwillig eintretende Erwärmung zu Hülfe, so leistet künstliche Wärme (ein zu diesem Zwecke noch viel zu selten angewandtes Mittel) vorzügliche Dienste. Ist sie erst entwickelt, so läßt sie sich auf dem nöthigen Niveau leicht durch Erfüllung der sonstigen, den Verwesungsproceß fördernden Bedingungen erhalten. — Sofern wir zu letzterem die Mitwirkung anderer, an der Oxydation selbst nicht mit betheiligter Substanzen rechnen, ist besonders der Kalk als ein solches Beförderungsmittel der Verwesung zu nennen. Eine ähnliche Bedeutung dürfte vielleicht dem Eisenoxyd beigelegt werden. — Die mechanische Beschaffenheit des Verwesungsmaterials kommt als Bedingniß des beschleunigten oder verlangsamten Oxydationsprocesses in ähnlicher Weise in Betracht wie für den Verbrennungsproceß die Form und Schichtung des Brennmaterials. Im Allgemeinen läßt sich annehmen, daß mit dem Grade der feinen Zertheilung, sofern sie der Lockerheit, also dem Luftzutritte, keinen Eintrag thut, die Geneigtheit zur Oxydation wächst. — Zu den Hemmnissen des Verwesungsprocesses gehören, außer den bereits angedeuteten, die Verminderung des relativen Sauerstoffgehaltes der im Boden befindlichen Luft und noch mehr das Beigemischtsein von bereits gebildeter Kohlensäure, also Bedingungen, wie sie sich in den tieferen Bodenschichten finden; ferner die Gegenwart unverweslicher oder schwerverweslicher Stoffe, z. B. bei Modererden die Wachsharze in inniger Mengung mit der an und für sich leichter oxydirbaren Substanz.

§. 33. Die agronomische Bedeutung des Sauerstoffs ist nicht nur in der durch ihn bedingten Verwesung der organischen Gemengtheile des Bodens, sondern ebenso auch in seiner Beziehung zu den unorganischen Bodenbestandtheilen und zum Stickstoff zu suchen. Unter

den unorganischen Bodenbestandtheilen ist es hauptsächlich das Eisen, welches die Einwirkung des Sauerstoffs erfährt, und dadurch auch anderweitige Stoffmetamorphosen veranlaßt. Auflösliche Eisensalze wirken im Allgemeinen wie Gifte auf die Pflanzen; letztere vertragen nur diejenigen höchst geringen Mengen derselben, welche in dem Wasserauszuge eines fruchtbaren Bodens kaum durch Reagentien nachzuweisen sind. Eisenoxyd aber gehört zu den gewöhnlichen Bodenbestandtheilen, mehr als 1 Procent derselben ausmachend, und meistens zum großen Theile in derjenigen Modification oder Verbindungsform, wodurch es sowohl in Säuren löslich als geneigt ist, unter dem Einflusse von Fäulnißprocessen partiell reducirt, d. h. in Eisenoxydul verwandelt zu werden. Letzteres ist eine weit stärkere Basis als das Eisenoxyd, und viele seiner Salze sind in Wasser auflöslich, während die Verbindungen von Eisenoxyd mit denselben Säuren entweder unlöslich sind, oder leicht in unlösliche Verbindungsformen übergehen. Die fortdauernde Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf den Boden beugt daher der Bildung löslicher Eisensalze vor, und beseitigt dadurch eins der bei mangelnder Lufteinwirkung auf den Boden eintretenden Hindernisse einer gesunden Vegetation. In eine sehr wichtige Beziehung stellt sie sich ferner zu dem allverbreiteten Schwefeleisen, dessen Schwefel dadurch zuletzt zu einem Bestandtheile von Gyps oder einem andern den Pflanzen zuträglichen schwefelsauren Salz wird. — Gehen wir zurück auf den Ursprung der Bodenarten oder überhaupt zu derjenigen Gestaltung der festen Erdrinde, wodurch diese zu einem Träger und Ernährer der Pflanzenwelt geworden ist, so begegnen wir auch hier den Wirkungen des Sauerstoffs als eines der Hauptfactoren zur Umwandlung harten Gesteins in lockere erdige Masse. Wenn es auch nur oxydirbare Verbindungen des Eisens (Schwefelkies, kohlensaures Eisenoxydul und die vielen Mineralien mit einem Gehalte an kieselsaurem Eisenoxydul) in den ursprünglichen Gebirgsarten sein sollten, an denen wir jene vermittelnde Gewalt des Sauerstoffs genau nachzuweisen vermögen; so würden wir darin schon eine überzeugende Bestätigung unserer Ansicht über seinen Antheil an der Lösung jener großen Aufgabe finden und zugleich die Ueberzeugung hegen dürfen, daß der Sauerstoff in gleicher Weise bei der noch immer fortgesetzten Verwitterung der Gebirge und ihrer noch nicht zu Staub zerfallenen Trümmer in den bereits gebildeten Bodenarten thätig sei.

Eines der wichtigsten Probleme der Agriculturchemie bezieht sich auf die Nachweisung des Ursprungs der an der Erdoberfläche vorhandenen Stickstoffverbindungen. Die durch Oxydation bewirkte Umgestaltung des in dem Boden enthaltenen und theils aus der Atmosphäre, theils durch den Dünger in denselben gelangenden Ammoniak zu Salpetersäure ist eine längst bekannte Thatsache, zu deren näherer Besprechung das Studium dieser Verbindungen uns Veranlassung geben wird. Es sei hier nur erwähnt, daß jene Umgestaltung zu den agronomisch höchst bedeutungsvollen Vorgängen gehört. Außerdem drängt sich uns hierbei noch die weitere Frage auf: ob nicht ähnlich wie gleichzeitig mit der Ozonisirung des atmosphärischen Sauerstoffs durch den elektrischen Funken ein, wenn

auch nur jedesmal kleiner Theil dieses Sauerstoffs befähigt wird, mit Stickstoff sich zu Salpetersäure zu verbinden, auch im fruchtbaren Boden Ozonisationsbedingungen obwalten mögen, in deren Gefolge eine Neubildung von Salpetersäure auf Kosten des atmosphärischen Stickstoffs stattfände. Versuche, welche zur Bejahung dieser beim Stickstoff noch weiter zu besprechenden Frage führen, würden von unberechenbarem Werthe sein.

Der Wasserstoff.

Zeichen: H, Atomgewicht = 1.

§. 34. Nachdem schon früher das Auftreten einer brennbaren Luft beim Auflösen von Eisen und einigen andern Metallen in Säuren beobachtet war, stellte Cavendisch über diesen als eine eigenthümliche Luftart erkannten Stoff zuerst Untersuchungen an, und gewann 1781 die Ueberzeugung, daß das Verbrennungsproduct dieses Gases Wasser sei, erkannte auch annähernd richtig, wie viel atmosphärische Luft dazu gehört, ein bestimmtes Volum des Gases zu verbrennen.

In reiner und isolirter Gestalt kommt der Wasserstoff nirgends in der Natur vor, bildet sich auch bei Naturprocessen nur selten und in sparsamer Weise, z. B. bei der Fäulniß, im Darmkanal der Thiere, in schlammauswerfenden Vulkanen, und zwar alsdann immer gemengt mit anderen Gasen. Gasförmige Verbindungen des Wasserstoffs mit Kohlenstoff dagegen bilden sich häufig bei Fäulnißvorgängen.

Von den auf der Erdoberfläche verbreiteten chemischen Verbindungen des Wasserstoffs sind vor allen zu nennen das Wasser und die organischen Stoffe, außerdem Ammoniak, Salzsäure u. s. w.

Wir gewinnen den Wasserstoff stets durch Abscheidung aus dem Wasser, welches aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff besteht, auf 16 Gewichtstheile Sauerstoff also 2 Gewichtstheile Wasserstoff enthält. Die reinste Form der Zersetzung des Wassers in seine beiden Bestandtheile haben wir in dem elektrolytischen Proceß: an dem einen der in Wasser geleiteten Poldrähte der galvanischen Säule, und zwar an dem negativen, entwickelt sich Wasserstoffgas, an dem positiven Sauerstoffgas.

Verschiedene Körper, besonders einige Metalle haben ein sehr großes Bestreben, sich mit dem Sauerstoff zu vereinigen, so daß sie denselben sauerstoffhaltigen Körpern entziehen, wenn sie mit diesen zusammenkommen. Das in der Pottasche enthaltene Metall Kalium und ebenso das Metall des Kochsalzes, Natrium, zeichnen sich hierin besonders aus. Bringen wir diese Metalle in Berührung mit Wasser, so zersetzen sie dasselbe, indem das betreffende Metall sich mit dem Sauerstoff zu einem Oxyd verbindet und der Wasserstoff frei wird. Die Art der Einwirkung ist dabei eine so heftige, daß der Vorgang sich nicht verfolgen läßt, wenn derselbe nicht auf geeignete Weise verlangsamt wird. Zu dem Zwecke

schmilzt man eines der genannten Metalle mit Quecksilber zusammen. Das auf diese Weise erhaltene Amalgam (so nennt man nämlich ein Quecksilberhaltiges Metallgemisch) legt man auf den Boden einer mit Wasser gefüllten Glasschale, und stürzt über dasselbe ein mit Wasser gefülltes, mit der Mündung nach unten gekehrtes cylindrisches Glasgefäß. Sobald das Amalgam mit dem Wasser in Berührung kommt, entwickeln sich von seiner Oberfläche Luftblasen, die in dem Glascylinder emporsteigen und das Wasser daraus verdrängen. Diese Luft ist der aus dem Wasser frei gewordene Wasserstoff, Wasserstoffgas, denn die gasförmige Beschaffenheit ist dem Wasserstoff im freien Zustande eben so eigenthümlich, wie dem Sauerstoff. Wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, liegt an der Stelle des Amalgams reines Quecksilber. Das damit verbunden gewesene Metall hat sich mit Sauerstoff vereinigt und im Wasser aufgelöst. 16 Theile Sauerstoff, die im Wasser mit 2 Theilen Wasserstoff verbunden waren, haben sich jetzt mit 46 Theilen Natrium (bei Anwendung dieses Metalls) vereinigt und statt dessen sind 2 Theile Wasserstoffgas in Freiheit gesetzt.

Das Eisen ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Stande, das Wasser zu zersetzen, wohl aber in der Glühhitze. Leitet man daher Wasserdämpfe durch ein glühendes und mit Eisendraht oder Eisendrehspähnen angefülltes eisernes Rohr, so daß die Wasserdämpfe bei ihrem Durchstreichen durch das Rohr eine hinreichend große Eisenoberfläche berühren, so oxydirt sich das Eisen auf Kosten des Sauerstoffs der Wasserdämpfe, und der Wasserstoff wird frei; er entweicht gasförmig aus dem andern Ende des Rohrs. Die Oxydationsstufe des Eisens, welche sich dabei bildet, stimmt in der Zusammensetzung mit dem Magneteisenstein überein, $Fe_3 O_4$, und kann angesehen werden als eine Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul, $Fe O + Fe_2 O_3$, der Vorgang entspricht dem Ausdruck: $3 Fe + 4 H_2 O = Fe_3 O_4 + 8 H$. — Auch Kohle verhält sich in der Glühhitze ähnlich dem Eisen; daher eine bedeutende Feuersbrunst durch Wasser nicht gelöscht, sondern noch vermehrt wird, da die brennenden Holzmassen in dem Sauerstoff des Wassers Nahrung zum Brennen finden und der freiwerdende Wasserstoff des Wassers auf Kosten des Sauerstoffs der Luft verzehrt wird und so die Flamme vergrößert. Die Anwendung des Wassers gewährt ein Mittel, um aus nicht flammenden kohlereichen Brennmaterialien ein Flammenfeuer zu erhalten.

Die bequemste und wohlfeilste Art der Darstellung des Wasserstoffgases beruht darauf, daß einige Metalle, wenn sie mit wasserhaltigen Säuren zusammenkommen, chemische Umsetzungen veranlassen, und zwar in der Weise, daß der Wasserstoff ausgetrieben wird und das Metall an seine Stelle tritt. Bringen wir z. B. Schwefelsäure ($S O_4 H_2$) mit Zink (Zn) in Berührung, so tritt ein Atom des zweiwerthigen Elementes Zink an die Stelle der beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure, welche dadurch in Freiheit gesetzt werden. Der Proceß verläuft nach folgender Gleichung:

$$S O_4 H_2 + Zn = S O_4 Zn + 2 H.$$

Die entstandene Verbindung von Zink mit Schwefelsäure bezeichnen wir als schwefelsaures Zink (Zinkvitriol). Wendet man statt des Zinks Eisen an, so bildet sich auf ganz dieselbe Weise schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol).

Aus den bekannten Aequivalentgewichten läßt sich nun leicht berechnen (vorausgesetzt natürlich, daß die angewandten Stoffe rein sind), wie groß die Ausbeute an Wasserstoff sein wird. Aus 65,2 Gewichtstheilen Zink, resp. 56 Eisen und 98 Schwefelsäure können wir 2 Gewichtstheile Wasserstoff erhalten.

Wird Zink oder Aluminium (das in der Thonerde enthaltene Metall) mit Kali- oder Natronlauge gekocht, so wird ebenfalls Wasserstoffgas frei.

Das auf die gewöhnliche Weise erhaltene Wasserstoffgas ist verunreinigt durch Verbindungen desselben mit Schwefel, Kohle, Phosphor, Arsenik ꝛc., welche Stoffe dem Zink, resp. Eisen beigemischt waren, oder von der Schwefelsäure, wenn diese unrein war, herrühren können. Um die Eigenschaften des reinen Wasserstoffs zu studiren, genügt es in den meisten Fällen, das aus unreinen Materialien dargestellte Gas durch Flaschen oder U-förmige Röhren hindurchgehen zu lassen, welche mit Sägespähnen gefüllt sind, die wieder mit einem Gemische von Kalk und Eisenvitriol befeuchtet sind. Bedarf man nur kleiner Mengen eines möglichst reinen Wasserstoffgases, wie es z. B. zu eudiometrischen Versuchen benutzt werden muß, so bereitet man es mittelst Natriumamalgam auf die oben angegebene Weise. Darf das Wasserstoffgas stark verunreinigt sein, so verschafft man es sich in großem Maßstabe am wohlfeilsten dadurch, daß man ähnlich wie bei der Darstellung von Leuchtgas verfährt, also Steinkohlen oder andere organische Stoffe der trockenen Destillation unterwirft, aber zugleich dafür sorgt, daß die hierbei sich entwickelnden Gase und Dämpfe, ehe sie in die Ableitungsröhren und Condensationsräume gelangen, einem möglichst hohen Hitzegrade ausgesetzt werden. Die gasförmigen Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff erleiden hierbei eine solche Zersetzung, daß sie Kohle absetzen, und nach Maßgabe der gesteigerten Hitze immer kohlenstoffärmer werden.

Eigenschaften des Wasserstoffgases.

§. 35. Das Wasserstoffgas gehört ebenso wie das Sauerstoffgas zu den permanenten (incoërciblen) Gasarten, zu denen also, die weder durch niedere Temperaturgrade, noch durch starken Druck bis jetzt in eine andere Aggregatform haben gebracht werden können. Vielleicht würde der Wasserstoff, wenn er flüssige oder feste Form anzunehmen vermöchte, die Eigenschaften eines Metalles darbieten. — Es ist farb- geruch- und geschmacklos. Der gewöhnliche unangenehme Geruch beurkundet stets die Gegenwart anderer Gase. — Ausgezeichnet ist das geringe specifische Gewicht des Wasserstoffgases, in welcher Beziehung es

alle andern Stoffe übertrifft; dasselbe beträgt 0,0693. Das Sauerstoffgas ist also 16, die atmosphärische Luft 14½ Mal so schwer. 1 Liter wiegt bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand 0,089578 Gramm. Da ein Liter Wasser 1000 Gramm wiegt, so ist also das Gewicht des Wassers 11160 Mal so groß als dasjenige eines gleichen Volums Wasserstoffgas von 0° und bei mittlerem Barometerstand. Das geringe specifische Gewicht erkennt man leicht daran, daß das Gas aus einem mit der Oeffnung nach oben gekehrten cylindrischen Gefäße schnell entweicht, während es in einem nach unten geöffneten ziemlich lange verweilt; ebenso steigen mit diesem Gas gefüllte Seifenblasen oder kleine Luftballons rasch empor. — Die specifische Wärme des Wasserstoffs ist bei constantem Druck (die des Wassers = 1 gesetzt) für gleiche Gewichte = 3,4046; bei constantem Volumen und variablem Druck 2,391. — Das Lichtbrechungsvermögen, dasjenige der atmosphärischen Luft = 1 gesetzt, ist = 0,470. — Wasser löst bei + 15°, 5 C. 0,0197 Raumtheile, Alkohol bei derselben Temperatur 0,067 Raumtheile des Gases auf.

§. 36. Die zunächst wichtigste chemische Eigenschaft des Wasserstoffs liegt in seinem Verhalten zum Sauerstoff begründet. Er ist höchst brennbar und verbrennt in der atmosphärischen Luft mit schwachgelblicher Flamme. Lassen wir in ein geräumiges, mit Wasserstoffgas gefülltes Gefäß Sauerstoff einströmen, so erhalten wir nach dem Anzünden ganz ähnlich eine Flamme, als wenn wir umgekehrt Wasserstoff in Sauerstoffgas oder in atmosphärische Luft ausströmen lassen. Dieser Versuch erscheint als eine Verbrennung von Sauerstoff in Wasserstoff, läßt aber im Grunde nur erkennen, daß eine Verbrennung nur da erfolgt, wo die beiden Gase zusammentreten.

Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist Wasser. Eine über die Wasserstoffflamme gestürzte kalte Glasglocke beschlägt inwendig; wird für fortdauernde Abkühlung gesorgt, so lassen sich auf diese Weise beliebige Quantitäten künstlichen Wassers darstellen, welches von anderweitigem reinem Wasser nicht verschieden ist.

Die Wärme, welche durch Verbrennung von Wasserstoff entwickelt wird, kann, wenn dazu reines Sauerstoffgas dient, zur Hervorbringung sehr hoher Hitzegrade benutzt werden. Es werden zu diesem Zwecke beide Gase aus getrennten Gasometern durch Röhren in eine gemeinschaftliche Mündung zusammengeleitet, und zwar am zweckmäßigsten so, daß das Sauerstoffgas mitten durch die Wasserstoffflamme hindurchgeht. Kieselerde und Thonerde schmelzen vor dieser Flamme, Platin wird verflüchtigt. Die Spitze der Flamme gegen einen Kalkcylinder geleitet, erzeugt das bekannte Hydrooxygengaslicht, von dem man eine mehrseitige Anwendung gemacht hat, u. A. zur Beleuchtung der Bilder in dem danach benannten Mikroskope, überhaupt da wo es auf sehr intensive Beleuchtung ankommt.

§. 37. Wenn 8 Gewichtstheile Sauerstoff sich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbinden, das specifische Gewicht des Sauerstoffs aber genau das 16fache von demjenigen des Wasserstoffs beträgt, so geht daraus

zugleich hervor, daß beide Gase sich nach dem Volumverhältniß von genau 2 Raumtheilen Wasserstoff und 1 Raumtheil Sauerstoff vereinigen müssen. Diese wichtige Thatsache ist zuerst von Alexander v. Humboldt und Gay-Lussac beobachtet, und hat bei allen späteren Versuchen ihre vollste Bestätigung gefunden. Sie hat zu dem bald darauf entdeckten allgemeinen Gesetze geführt, daß überhaupt alle Gase sich unter einander nach einfachen Volumverhältnissen verbinden; ferner, daß das Volum des Productes der Vereinigung der beiden Gase, wenn es selbst gasförmig ist, zu dem Volum der getrennten Gase gleichfalls in einem einfachen Verhältniß steht. Das einfachste Verhältniß ist dasjenige, wo gleiche Maße zweier Gase zusammentreten und die daraus hervorgehende Verbindung denselben Raum einnimmt, wie die Gase vor ihrer Vereinigung. Dies ist z. B. der Fall bei der Bildung von Salzsäuregas aus Chlor und Wasserstoff, desgleichen des Stickstoffoxydgases aus Stickstoff und Sauerstoff. — In den meisten Fällen jedoch findet eine Verdichtung statt und zwar in der Weise, daß gleiche Raumtheile zweier Gase auf die Hälfte verdichtet werden, oder daß, wie dies z. B. beim Ammoniak der Fall ist, 1 Raumtheil des einen und 3 des andern Gases sich zu einer Verbindung vereinigen, die zwei Raumtheile einnimmt u. s. w. — Der Wasserdampf füllt denselben Raum, welchen der darin enthaltene Wasserstoff im freien Zustande einnehmen würde; bei der Vereinigung von 2 Maß Wasserstoffgas mit 1 Maß Sauerstoffgas findet daher eine Verdichtung dieser 3 Volumina der freien Elemente zu 2 Raumtheilen der Verbindung (sofern diese gasförmig gedacht ist) statt. — Eine weitere Verfolgung dieser theoretisch sehr wichtigen Verhältnisse würde für unsern Zweck zu weit führen; es sei nur noch bemerkt, daß dieselben ganz besonders Veranlassung gegeben haben, den Unterschied von Atom und Molekül und ebenso den von Atomgewicht und Molekulargewicht festzustellen.

§. 38. Der Verbrennungsproceß eines entzündeten Gemenges beider Gase setzt sich von der Entzündungsstelle durch die ganze Masse unübersehbar rasch fort. Die dabei erzeugte Hitze, welche sich zu 8061° C. oder 10575° C. berechnet, je nachdem die Verbrennungsproducte sich frei ausdehnen können, oder fest eingeschlossen bleiben, macht das entstandene Wasser nicht nur gasförmig, sondern dehnt es zugleich in diesem gasförmigen Zustande um so viel aus, daß es momentan einen 126,5 mal so großen Raum einnimmt, als seine gasförmigen Bestandtheile vor der Vereinigung. Diese ausdehnende oder Spannkraft kann als bewegende Kraft wirken und diese insbesondere sich als eine zertrümmernde kund geben, wenn ihr die das Gasgemenge sperrenden Wandungen nicht widerstehen. Der Knall, der mit einer solchen Explosion verbunden ist, entsteht durch die rasche Ausdehnung und die darauf folgende plötzliche Condensation des Wassergases. Er ist daher um so stärker, je mehr das Gas Gelegenheit hatte, sich auszudehnen, wie es bei unvollkommener Absperrung oder bei der Zertrümmerung der sperrenden Wände der Fall ist. Am stärksten ist er natürlich unter sonst gleichen Umständen bei der, der Wasserbildung genau entsprechenden Mengung der beiden

Gase. Ein solches Gasgemenge heißt daher **Knallgas**. — Auch atmosphärische Luft erzeugt mit Wasserstoff Detonationen; sie sind am stärksten, wenn auf 100 Raumtheile atmosphärischer Luft 42, d. i. doppelt so viel als dem Sauerstoffgehalte der Luft entspricht, Raumtheile Wasserstoffgas kommen. Daß sie der Wirkung reinen Knallgases weit nachstehen, hat seinen Grund theilweise darin, daß der beigemengte Stickstoff einen großen Theil der erzeugten Wärme in Anspruch nimmt.

Die Untersuchungen, welche über diese Erscheinungen angestellt sind, haben dieselben bisher noch nicht aufgeklärt, und ebenso wenig ist es gelungen den eigentlichen Grund davon zu finden, daß die Entzündung des Knallgases, die wie jede andere Verbrennung durch höhere Temperatur eingeleitet werden muß, durch die Beimengung anderer Gase (in oft nur geringen Mengen) ganz gehindert oder mindestens sehr verlangsamt wird.

Wenn in einem explosiven Gasgemische die Verbrennung an einer Stelle eingeleitet ist, so kann sich dieselbe durch den übrigen Theil des Gemisches nur so weit fortsetzen, als die Verbrennungshitze nicht nach außen hin, etwa an die begrenzenden Wandungen des Gefäßes oder an andere kalte Oberflächen so reichlich abgegeben wird, daß sie bis unterhalb der zur Entzündung des Gasgemenges nöthigen Temperatur sinkt. Ist letzteres der Fall, so wird die Verbrennung, also auch die explosive Wirkung, an der Abkühlungsstelle unterbrochen. Hierauf beruht die zum Schutze gegen die schlagenden Wetter in den Steinkohlengruben von H. Davy construirte **Sicherheitslampe**. Hat die Luft des Grubenraums so viel Grubengas, CH_4, aufgenommen, daß dasselbe durch die Flamme eines gewöhnlichen Lichtes sich entzünden und die Verbrennung sich sofort nach allen Seiten ausbreiten würde, so bleibt die Verbrennung auf den Raum innerhalb eines Cylinders von hinreichend dichtem Metalldrahtnetze, welcher die Flamme umschließt, beschränkt, so lange das Metall durch sein gutes Wärmeleitungsvermögen noch hinreichend abkühlend auf das heiße Gasgemisch innerhalb des Drahtnetzes wirkt.

Die Entzündung des Wasserstoffgases kann ferner bewirkt werden durch den **elektrischen Funken**. Sie geschieht auf diese Weise z. B. bei dem noch vor einigen Decennien in Gebrauch gewesenen **elektrischen Feuerzeuge**. Dasselbe ist so eingerichtet, daß dicht vor der Stelle, wo beim Oeffnen eines Hahnes Wasserstoffgas in die Luft strömt, zwei Metalldrähte einander gegenüber stehen; durch diese schlägt in dem Momente der Oeffnung des Hahnes ein elektrischer Funke über, welcher von dem durch das Niederdrücken des Hahnes zugleich gehobenen Deckel eines Elektrophors kommt und das Gas entzündet. — Dieselbe Wirkung des elektrischen Funkens läßt sich auch benutzen, um ein in einem abgeschlossenen Raume befindliches Knallgasgemenge zu entzünden. Es ist dazu nur nöthig, daß innerhalb des Raumes, also in unmittelbarer Berührung mit dem Gase, die Spitzen zweier, die Wand des Raumes luftdicht durchbohrender Metalldrähte auf Entfernung von etwa 1 bis 2 Millimeter einander gegenüber stehen, die andern Enden der Drähte aber, welche ohne sich zu berühren auf große Entfernung verlängert sein

können, nach außen gehen; bringt man das eine Ende mit der äußeren, das andere mit der inneren Belegung einer geladenen Leidener Flasche in Berührung, so veranlaßt der innerhalb des abgeschlossenen Raumes überspringende elektrische Funke die Entzündung; diese wiederum verursacht, wenn die das Gasgemenge einengenden Wandungen durch die Expansionskraft des Gases, resp. Wasserdampfes, zertrümmert werden, entsprechende Detonation und sonstige explosive Erscheinungen. Zu den diese Erscheinungen veranschaulichenden Experimenten gehört das Zersprengen einer mit Knallgas gefüllten Blase und der Versuch mit der elektrischen Pistole oder Kanone. Geht die durch den elektrischen Funken bewirkte Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff in einem von hinreichend starken Wandungen geschlossenen Raum vor sich, so daß diese der Expansionskraft widerstehen, so fällt auch die Ursache des Knalles weg, und es wird nur das Geräusch des elektrischen Funkens gehört.

Als wissenschaftliches Hülfsmittel, nämlich zur Untersuchung von Gasen, hat die Entzündung eines Gemisches von Sauerstoff mit Wasserstoff oder andern brennbaren Gasen durch den elektrischen Funken eine große Bedeutung erlangt. Der dazu dienende Apparat heißt Eudiometer (nach der Etymologie würde das Wort durch „Luftgütemesser“ zu übersetzen sein, da man, ehe der constante Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft bekannt war, die Güte derselben oder ihre Zuträglichkeit für die Gesundheit nach ihrem Sauerstoffgehalte glaubte bemessen zu dürfen). Dasselbe besteht in einem starkwandigen, an dem einen zugeschmolzenen Ende mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehenen, graduirten Glasrohre. Bringt man in das Eudiometerrohr ein Gemisch von genau 2 Raumtheilen Wasserstoffgas und 1 Raumtheil Sauerstoffgas, etwa indem man in das nach unten gekehrte und durch Quecksilber abgesperrte offene Ende reines Knallgas, welches sich aus einem Voltameter elektrolytisch entwickelt, eintreten läßt, so verschwindet sogleich nach dem Hindurchschlagen des elektrischen Funkens das Gasgemenge vollständig; es zeigt sich an der vorher trocken gewesenen inneren Wand des Rohrs ein Beschlag von neugebildetem Wasser. Damit das Quecksilber während der Verbrennung nicht herausgeschleudert werde, muß das Rohr mit der Mündung auf ein Stück vulkanisirten Kautschuks fest aufgedrückt sein. Lüftet man nachher diesen Verschluß unter Quecksilber ein wenig, so dringt Quecksilber in das Rohr ein und füllt den Raum, den zuvor das Knallgas eingenommen hatte, vollständig aus. Wäre von einem der beiden Gase nur ein Minimum mehr vorhanden gewesen, als dem Verhältniß von 2 Wasserstoff zu 1 Sauerstoff entspricht, so bleibt dieser Antheil übrig. Denken wir uns nun einen Theil des Rohrs mit atmosphärischer Luft gefüllt, und lassen wir, nachdem das Volumen dieser Luft abgemessen ist, Wasserstoffgas hinzutreten, dessen Menge an der Volumvermehrung des ganzen Gasgemisches gleichfalls genau bemessen wird; wird dann nach dem Ueberspringen des elektrischen Funkens das übrig bleibende Gas wieder gemessen, so berechnet sich der in der Luft enthalten gewesene Sauerstoff als $^1/_3$ des verschwundenen Gasvolumens, vorausgesetzt, daß die Quantität des hinzugekommenen Wasserstoffgases

nicht weniger als das Doppelte des Sauerstoffs betrug. Vollständige Anleitung zu den eudiometrischen Versuchen giebt die schon erwähnte Schrift Bunsen's „Gasometrische Methoden."

Eine genügende Erklärung für die entzündende Wirkung des elektrischen Funkens auf Knallgas ist in der hohen Temperatur zu finden, welche er, wenn auch nur in geringster räumlicher und zeitlicher, für diesen Zweck aber genügender Ausdehnung entwickelt.

Im Jahre 1817 zeigte Humphry Davy zuerst, daß Platinblech oder Platindraht, mit dem Gasgemenge in Berührung gebracht, eine allmälige Vereinigung der beiden Gase verursacht, und daß in einigen Fällen unter Erglühen des Metalles der Proceß ein beschleunigter ist, namentlich wenn das Metall vorher erwärmt war. Diese Thatsache fand vermehrte Beachtung, als Döbereiner 1823 in dem Platinschwamm, d. i. derjenigen fein vertheilten Form dieses Metalles, welche man als Rückstand vom Erhitzen des Platinsalmiaks erhält, ein Mittel kennen lehrte, Wasserstoffgas sofort zu entzünden, indem man dasselbe gegen Platinschwamm, der in atmosphärischer Luft sich befindet, strömen läßt. Die nach dem Urheber dieser Entdeckung benannten Feuerzeuge sind jetzt fast vollständig aus dem Gebrauch verschwunden. — Wenn das Platin in der Schwammform weit wirksamer sich erweist als im dichten Zustande und mit glatter Oberfläche, so liegt es nahe, dies aus der höchst gesteigerten Vergrößerung der Oberfläche, welche es in jener Form darbietet, herzuleiten. Auch manche andern Oxydationswirkungen kann das Platin veranlassen oder befördern, und sie zeigen sich meistens in dem Grade stärker, wie die Oberfläche des Metalles vergrößert ist. Da die Wirkung von der Oberfläche des Metalls ausgeht, so darf diese nicht mit fremden Stoffen überkleidet sein. Aehnlich dem Platin wirken Iridium und Palladium. Gold und Silber verlangen schon eine vorausgegangene Erwärmung auf 100 bis 200°. Eine noch höhere Temperatur (gegen 350°) müssen Kohle, Bimsstein, pulverisirtes Glas, Porzellan, Quarz u. s. w. haben, um zu wirken. Unedle Metalle verlangen die Temperatur, bei welcher ihre Oxyde durch Wasserstoff reducirt werden; die leichter schmelzbaren wirken gar nicht. — Andere Gase, dem Knallgase beigemischt, erschweren oder hemmen die Wirkung des Platins und der ihm ähnlich sich verhaltenden Stoffe.

Die von de Saussure im Jahre 1838 beobachtete Einwirkung, welche in Verwesung begriffene organische Körper unter gewissen Umständen ausüben, liegt dem agronomischen Interesse zu nahe, als daß wir sie hier übergehen könnten. Er erhitzte verschiedene Pflanzensamen nur eben so stark, daß die Keimkraft zerstört wurde; nachdem sie darauf bis zur beginnenden Fäulniß in Wasser aufgequellt waren, hing er sie, an einen feinen Platindraht gereiht, bei gewöhnlicher Temperatur in einem Gasgemische von gleichen Raumtheilen Sauerstoffgas und Wasserstoffgas auf. Es zeigte sich nach einigen Tagen das Volumen der Luft nur wenig vermindert, aber $^4/_5$ des Sauerstoffs durch Kohlensäure ersetzt, während der Wasserstoff unverändert geblieben war. Als dagegen die aufgeweichten Samen zu einem dicken Brei zerstoßen und zu Stücken von

Haselnußgröße in feinmaschige Leinwand eingebunden demselben Gasgemische ausgesetzt wurden, zeigten sich nach 8 Tagen 33 Procent des Sauerstoffs in Kohlensäure verwandelt, und $^1/_5$ des Wasserstoffs mit einer entsprechenden Menge von Sauerstoff zu Wasser verbunden. Ganz dasselbe wurde beobachtet, wenn die Samen, mochten sie zerquetscht sein oder nicht, sich unter Wasser befanden, welches mit dem Gasgemenge in Berührung war. Aehnlich wie der verwesende Brei von zerquetschten Pflanzensamen verhielten sich Humusgemische. Die Gegenwart anderer Gase, nämlich derselben, welche die Wirkung des metallischen Platins auf Knallgas hemmen, zeigte sich auch bei diesen Versuchen hinderlich. Daher mag es sich erklären, daß Wasserstoffgas durch Hinüberleiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen dargestellt, nicht verdichtet wurde; solches Wasserstoffgas ist nämlich vermöge des Kohlenstoffgehaltes im Eisen gewöhnlich kohlenoxyd- und kohlenwasserstoffhaltig.

Was die Wirkung des Platins und der andern genannten Metalle betrifft, so wird die Ursache derselben wohl hauptsächlich dem Umstande zuzuschreiben sein, daß diese Metalle im fein vertheilten Zustande Wasserstoffgas verdichten, und daß die dabei frei werdende Wärme sich bis zur Entzündungstemperatur des Gases steigern kann. Man bezeichnet derartige Erscheinungen auch wohl als Contactwirkungen und versteht darunter die chemische Vereinigung zweier Elemente, herbeigeführt durch Anwesenheit eines dritten Körpers, welcher selbst nicht mit in die neu entstehende Verbindung eingeht.

Beziehungen des Wasserstoffs zum pflanzlichen und thierischen Organismus.

§. 39. Schon darin, daß der Wasserstoff einer der wesentlichsten Elementarbestandtheile der organischen Substanzen ist, liegt seine nahe Beziehung zu den lebenden Körpern ausgesprochen. Es ist dies zugleich die wichtigste, sofern er bei den Lebensvorgängen nur in diesem Sinne, also als Material der Stofferzeugung, nicht aber wie der Sauerstoff als directes Agens vital-chemischer Processe fungirt. Der Ursprung des Wasserstoffs in den organischen Körpern ist hauptsächlich auf assimilirtes Wasser, zum geringeren Theil auch auf die sonstigen wasserstoffhaltigen Verbindungen, welche den als Werkstätte der Erzeugung organischer Substanz anzusehenden Pflanzen zur Nahrung dienen, z. B. Ammoniak zurückzuführen. Welcher Antheil von dem in grünen Pflanzentheilen unter Mitwirkung des Lichtes abgeschiedenen Sauerstoffgase auf zersetztes Wasser und wie viel auf zersetzte Kohlensäure kommt, ob überhaupt der eine oder der andere dieser beiden wichtigsten Pflanzennahrungsstoffe der von der zersetzenden Einwirkung des Lichtes zunächst betroffene sei, ist bis jetzt völlig unentschieden. Während auf der einen Seite das Wasser nach unsern gewöhnlichen Erfahrungen die bei weitem leichter zersetzbare Verbindung ist, findet doch andererseits die Abscheidung von Sauerstoffgas in den vom Lichte getroffenen Pflanzentheilen nur bei gleichzeitiger Gegen-

wart von Kohlensäure und annähernd entsprechend dem Quantum der letzteren, welches von den Blättern aufgenommen wird, statt. Sind erst wasserstoffhaltige Verbindungen gebildet, mag dies nun durch Zersetzung von Wasser, dessen Wasserstoff mit den Elementen der Kohlensäure in Verbindung trat, oder durch Vereinigung der Elemente des Wassers mit Desoxydationsproducten von Kohlensäure geschehen sein; so können aus jenen ebensowohl durch einen fortgesetzten eigentlichen Desoxydationsproceß, also durch fernere Sauerstoffausscheidung, wie durch Abscheidung sauerstoffreicherer Zersetzungsproducte wasserstoffreichere organische Stoffe hervorgehen.

Die Abscheidung freien Wasserstoffgases durch die Pflanzen will man an den Pilzen beobachtet haben, und zwar wenn dieselben mit Wasser bedeckt vom directen Sonnenlichte betroffen wurden. Die Richtigkeit dieser Beobachtung ist durch neuere Versuche noch nicht erwiesen, während die Abscheidung von Ammoniak durch die Pflanzen als feststehende Thatsache anzunehmen ist. In der Luft, welche von vollkommener organisirten Gewächsen abgeschieden wird, ebenso in derjenigen, welche in den Zellen und größeren Hohlräumen derselben enthalten ist, hat man bisher weder Wasserstoffgas, noch eine gasförmige Verbindung von Wasserstoff mit Kohlenstoff nachweisen können.

Da das Vorkommen des Wasserstoffgases in der Natur ein seltenes, nur auf die oben erwähnten Erzeugungsgrade beschränktes ist, so kann von einer directen, oder wohl gar normalen und allgemeinen Beziehung desselben zur Vegetation keine Rede sein. Die Versuche Th. de Saussure's über das Verhalten von Pflanzen, wenn sie in eine wasserstoffhaltige Atmosphäre gebracht werden, beweisen, daß dieses Gas auf die Gewächse wenigstens keine eigentlich giftigen Einwirkungen ausübt, wie man sie von dem aus Steinkohlen dargestellten Leuchtgase beobachtet hat. Es scheint sich vielmehr indifferent zu verhalten und nur insofern nachtheilig zu wirken, als ihm nicht die für den Vegetationsproceß wesentlich erforderlichen andern Gase, nämlich Sauerstoff und Kohlensäure, beigemischt sind.

Humboldt's Beobachtungen, aus denen er schließen zu können glaubte, daß die Pflanzen in gewissem Grade die Lichteinwirkung entbehren könnten, wenn sie sich in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre befänden, haben bis jetzt noch keine Bestätigung gefunden.

Im Thierkörper ist das Auftreten von Wasserstoffgas immer an Bedingungen geknüpft, welche es wahrscheinlich machen, daß es weniger ein eigentliches Erzeugniß des Organismus als ein Fäulnißproduct sei. Daher findet es sich auch nur im Darmkanale, und wenn, wie dies normal der Fall zu sein scheint, geringe Quantitäten desselben der exspirirten Luft beigemischt sind, so war das Gas nicht im Blute erzeugt, sondern erst aus dem Darmkanale durch Resorption in das Blut und von da in die Lungen gelangt. Der procentische Gehalt der Darmgase an Wasserstoffgas ist sehr verschieden je nach der genossenen Nahrung und nach den individuellen Zuständen des Organismus. Das Gasgemisch aus dem mittleren Theile des Dünndarms bei einem mit Hafer

gefütterten Pferde fand Valentin zusammengesetzt aus 41,78 Kohlensäure, 4,98 Grubengas, 4,52 Schwefelwasserstoff, 0,02 Wasserstoff, 48,70 Sauerstoff. Das Gas aus dem Mastdarm eines Pferdes enthielt 47,94 Kohlensäure, 24,39 Stickstoff, 13,82 Wasserstoff, 11,82 Grubengas, 0,54 Schwefelwasserstoff und gar keinen Sauerstoff.

Die Einathmung wasserstoffhaltiger Luft scheint ohne nachtheilige Wirkung auf den Thierkörper zu sein, sofern es dem Gasgemische nicht an den normalen Sauerstoffprocenten fehlt.

Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

1. Das Wasser.

Zeichen = H_2O; Molekulargewicht = 18; procentische Zusammensetzung: 88,89 Sauerstoff, 11,11 Wasserstoff.

§. 40. Bis zum Jahre 1781 galt das Wasser als Element. Wenn einzelne frühere Naturforscher, z. B. Boyle (um die Mitte des 17. Jahrhunderts), es für zusammengesetzt hielten, so beruhte dies auf der unrichtigen Vorstellung, das Wasser könne in erdige Stoffe verwandelt werden. Daß das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs Wasser sei, hat Cavendish zuerst festgestellt und Lavoisier unmittelbar darauf sowohl bestätigt als im Sinne der antiphlogistischen Verbrennungstheorie richtig gedeutet, und dadurch dieser Theorie zugleich eine sehr gewichtige Stütze verliehen.

Ohngefähr Dreiviertel der Erdoberfläche sind von Wasser bedeckt. 73,06 Procent der Erdoberfläche werden allein von dem Weltmeere eingenommen; das Oberflächenverhältniß desselben zu den Continenten und Inseln ist also wie 2,712 : 1. Von den 6,780,000 Quadratmeilen des gesammten Weltmeeres kommen auf das nördliche Eismeer 200,000, auf das südliche Eismeer 350,000, auf den indischen Ocean 1,350,000, auf den atlantischen Ocean 1,620,000, auf die Südsee 3,260,000 Quadratmeilen, während die 5 Erdtheile zusammen nur den Flächenraum von 2,500,000 Quadratmeilen einnehmen. Zu der Meeresfläche kommen noch die stehenden und fließenden Gewässer des Festlandes, also die großen und kleinen Binnenseen, die Brüche, Moore, Sümpfe, Moräste, Ströme, Flüsse, Bäche und Quellen. Die Binnen-Seen allein repräsentiren eine Gesammtoberfläche von mehr als 30,000 Quadratmeilen (darunter das schwarze Meer mit 8700, das Kaspische mit 7375, der Aral-See mit 2100, dagegen der Genfer See mit nur 9,2 Quadratmeilen), die Strom- und Flußgebiete mehr als 100,000 Quadratmeilen (darunter der Mississippi mit 61,400, die Donau mit 14,630, der Rhein mit 4080, die Elbe mit 2616 Quadratmeilen).

Außerdem erinnern wir uns an die allverbreitete Gegenwart von Wasser in den lockeren Gesteinsmassen und in allen Erdgemischen, besonders denen, welche den culturfähigen Boden und dessen Untergrund bilden, oder sonst als Standort von Gewächsen dienen; ferner an das

Vorhandensein dampfförmigen Wassers in der Atmosphäre, welche dadurch zu einem so bedeutungsvollen Herde wässrig-meteorischer Processe wird, und den großen Kreislauf alles auf der Erde vorhandenen Wassers vermittelt.

Für die organischen Körper ist das Wasser von der größten Bedeutung, da es der Menge nach überall sich als überwiegender Bestandtheil der Organismen zeigt. Fleisch und Blut des Thierkörpers enthalten über Dreiviertel ihres Gewichtes, und wenn auch Sehnen, Haut und Knochen minder wässrig sind, so kann man doch annehmen, daß der Wassergehalt des ganzen Organismus der höheren Thiere durchschnittlich gegen 70 Gewichtsprocente betrage. Bei niederen Thieren (Mollusken u. s. w.) ist der Wassergehalt noch weit größer. — Bei der lebenden Pflanze steigt er nicht selten bis über 90 Procent, variirt hier aber sehr nach den einzelnen Organen und nach den Entwickelungsstadien. Bei allen Pflanzenorganen, welche in vollster Entwickelung begriffen sind, kommen auf 1 Theil trockener Substanz mindestens 4 Theile Wasser.

Je nach dem Grade von Reinheit, welchen das zu technischen, ökonomischen oder wissenschaftlichen Zwecken bestimmte Wasser haben muß, können wir es entweder so wie die Natur es liefert verwenden, indem wir nur unter den uns zur Disposition stehenden Wässern die entsprechende Auswahl treffen; oder wir scheiden durch mechanische und chemische Mittel einzelne verunreinigende, dem Verwendungsgrade hinderliche Beimengungen ab, oder wir unterwerfen es der Destillation; das so gewonnene destillirte Wasser zeichnet sich dann, vorausgesetzt, daß es bei seiner Berührung mit den Wänden der Destillir- und Kühlgeräthschaften keine Verunreinigungen aufnehmen konnte, durch den möglichst vollkommenen Grad von Reinheit aus. Die künstliche Darstellung von Wasser durch Verbrennung von Wasserstoff hat nur wissenschaftlichen Werth. In manchen Fällen verdient die Gegenwart von Wasser unter den Producten der Verbrennung unserer gewöhnlichen (wasserstoffhaltigen) Brennmaterialien praktische Beachtung. Ebenso sind bei Untersuchungen über den Stoffumsatz im lebenden Körper die sich durch Oxydation neu bildenden Wasserquantitäten ein wichtiger Gegenstand unserer Aufmerksamkeit. Unter den Exhalations- und sonstigen Aussonderungsproducten des Thierkörpers namentlich ist stets solches neugebildete von dem Wasserstoff der umgesetzten Körpertheile oder der Nahrung herrührende Wasser enthalten.

Da zum Verständniß der besonderen, durch Gegenwart aufgelöster oder suspendirter Stoffe bedingten Eigenthümlichkeiten des natürlichen Wassers die Kenntniß dieser Stoffe nöthig ist, so verschieben wir das Studium der natürlichen Wässer und Betrachtungen über die praktischen Beziehungen, welche sie darbieten, auf einen Abschnitt am Schlusse dieses Bandes. Wenn nachstehend von den Eigenschaften des Wassers die Rede ist, so beziehen sich dieselben auf das reine Wasser.

Physikalische Eigenschaften des Wassers.

§. 41. Das Wasser kann alle drei Aggregatformen annehmen, und begegnet uns daher als Eis, als tropfbarflüssiges Wasser und als Wasserdampf. Den festen und zugleich krystallinischen Zustand nimmt es unter 0° an; wir nennen dies das Gefrieren. Bei sehr ruhigem Stehen, besonders aber wenn es durch anhaltendes Kochen und nachherige Abkühlung bei vollständigem Luftabschluß luftleer gemacht ist, kann es bis gegen —15° C. erkalten, ohne daß es gefriert. Die geringste Erschütterung oder das Hineinwerfen eines Stückes Eis bewirkt aldann die plötzliche Erstarrung und gleichzeitige Erhöhung der Temperatur bis 0°. So lange also bewegtes Wasser nicht gefroren ist, kann man annehmen, daß seine Temperatur noch nicht unter 0° gesunken sei. Es ist leicht begreiflich, daß dieser Temperaturgrad sich der Umgebung und der das offene Wasser der Meere und Seen berührenden Luft mittheilen, also auch auf das Klima der Küstengegenden zurückwirken müsse. — Je nach der Art der Entstehung und Beschaffenheit der starren Form unterscheidet man Eis, Schnee, Reif, Hagel. Schnee entsteht, wenn Wasser aus dem gasförmigen sofort in den festen Zustand übergeht, Reif desgleichen, nur mit dem Unterschiede, daß letzterer, ähnlich wie der Thau, sich an der Oberfläche fester Körper bildet. Die Formen der nur selten vollständig ausgebildeten Eiskrystalle sind nach dem hexagonalen Systeme gebildet, meistens rhomboëdrisch. Der Lichtbrechungscoëfficient des klaren Eisglases beträgt für violettes Licht 1,307, während derjenige des Wassers = 1,336 ist.

Abweichend von dem Verhalten der meisten andern Körper erleidet das Wasser beim Gefrieren keine Verminderung, sondern eine Vergrößerung des Volumens. Daß das specifische Gewicht des Eises bedeutend geringer als dasjenige des Wassers ist, läßt sich leicht daran erkennen, daß Eismassen, welche auf Wasser schwimmen, verhältnißmäßig stark belastet werden können, ohne unterzusinken. Die von dem Eise eingeschlossene Luft, welche vor dem Gefrieren sich im Wasser gelöst befand, erschwert die genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes, weshalb die Angaben der Physiker darüber von 0,950 bis 0,909 schwanken. Die Volumsvermehrung, welche beim Gefrieren des Wassers stattfindet, beträgt $^1/_{11}$ bis $^1/_{10}$. Danach würde eine Eismasse von 3 Cubikmetern Inhalt ein Gewicht von mindestens 250 Kilogrammen tragen können. Denken wir uns gesteigerte Dimensionen, so leuchtet die Möglichkeit des Transportes riesiger Felsmassen durch Eis und die dadurch vermittelte Betheiligung des letzteren an großartigen Naturwirkungen ein.

Wenn Wasser, allseitig eingeschlossen von Wandungen, welche nur in beschränktem Grade ausdehnsam sind, gefriert, so wirkt es als zerstörende Gewalt, wie wir an Wasserflaschen, Dachrinnen, Wasserleitungsröhren und andern Gegenständen im Winter zu beobachten oft Gelegenheit haben. Mit besonderen hierauf bezüglichen Versuchen beschäftigte sich schon in der Mitte des 17. Jahrhunderts die Florentiner Academie. Einen über die Gewaltigkeit der Wirkung belehrenden Versuch stellte

Wahl zu Michelstädt im Odenwalde an, indem er eine mit Wasser gefüllte und fest verschraubte Bombe von $18\frac{1}{3}$ Zoll Durchmesser und $2\frac{3}{4}$ Zoll Wanddicke einer Kälte von —17° R. aussetzte. Die Bombe wurde mit solcher Gewalt zersprengt, daß Stücke von 150 Pfund zehn Schritte weit geschleudert wurden. — In agronomischer Beziehung sehr wichtig sind die Wirkungen des gefrierenden Wassers auf Steine und Erdgemische. Gegen erstere erweist es sich als eines der mächtigsten verwitternden Agentien, und zwar nicht nur bei porösem Gestein, dessen Zerfallen unter dem Einflusse des Frostes sich unserer Beachtung jeden Winter aufdrängt, sondern auch bei Felsmassen von scheinbar dichtem Gefüge. Auf die kleinste, kaum sichtbare Spalte wirkt das Wasser wie ein eingesetzter Keil, und der wiederholte Angriff dieses Agens kann sie leicht dahin erweitern, daß die Cohäsion dauernd aufgehoben bleibt. Nach den Beobachtungen W. Thomson's scheint allerdings in dem Grade, wie der Widerstand, welcher sich der Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren entgegenstellt, steigt, die Gefriertemperatur sich zu erniedrigen; es würden daher zur Zerklüftung der Felsen größere Kältegrade erforderlich sein, wenn das Eis diese Wirkung hervorbringen soll. — Daß an dem Zerfallen des den Winter über in niedrigen Haufen liegenden oder auf dem Acker dünn ausgebreiteten Mergels, Bauschuttes und harter Erdschollen der Frost, d. h. das Erstarren des in den Poren befindlichen Wassers, den vorzüglichsten Antheil habe, ist leicht begreiflich. Zählehmiger Boden wird durch die Winterkälte mehr als durch mechanische Bearbeitung gelockert, da letztere niemals bis auf die kleinsten Theile des Erdgemisches ihre Wirkung ausdehnen kann. Soll das, was der Frost in dieser Beziehung geleistet hat, nicht wieder verloren gehen, so darf der Boden im Frühjahr nicht eher, als bis ein gewisser Grad der Abtrocknung eingetreten ist, gerührt werden. Es sei bei dieser Gelegenheit auch die Benutzung des Frostes zu technischen Zwecken, z. B. bei der Papierfabrikation, wo eine gleichmäßige Auflockerung poröser Substanzen erzielt werden soll, erwähnt. Bei moorigem oder überhaupt bei jedem überhumosen Boden verursacht wegen der großen wasserhaltenden Kraft, wodurch solche Erdgemische sich auszeichnen, das Gefrieren leicht eine über das gewünschte Maß gesteigerte Auflockerung, wodurch die Pflanzen aus der Erde gehoben, wenigstens ihre Wurzeln bloßgelegt werden. — Keine genügende Erklärung haben wir für die merkwürdige der Auflockerung scheinbar entgegengesetzte Wirkung des Gefrierens auf manche schleimige oder gelatinöse Gemische, z. B. Stärkekleister, welcher nach dem Aufthauen sein charakteristisches Verhalten ganz verloren hat. Eine ähnliche Abänderung des mechanischen Verhaltens durch den Frost beobachtet man an gewissen schlammigen Formen von Humusgemischen, und möchte veranlaßt sein, hieraus einen Theil der wohlthätigen Einwirkungen des Durchwinterns der Modererden an der Luft herzuleiten. — Was die Tödtung von Pflanzentheilen durch den Frost betrifft, so scheint diese weniger durch die beim Gefrieren erfolgende Ausdehnung als vielmehr durch Gleichgewichtsstörungen in der Mischung der Säfte herbeigeführt zu werden.

Daß das Eis mit der Temperaturerniedrigung eine Volumsverminderung erleidet, sehen wir aus den Borsten, welche sich auf großen Eisflächen nach einer kalten Nacht zeigen, und am Tage, wenn die Sonne darauf scheint, wieder verschwinden. Den linearen Ausdehnungscoëfficienten des Eises hat man für eine Temperaturdifferenz von 10° C. = 0,00052 gefunden.

Während die Eisbildung im freien Wasser für gewöhnlich auf der Oberfläche, als an der Wasserschicht von niedrigster Temperatur und dem Orte der stärksten Erkaltung vor sich geht, auch das Eis schon vermöge seines geringen specifischen Gewichtes sich oben zu erhalten sucht, bemerkt man doch häufig eine Eisbildung auf dem Grunde des Wassers. Unter den versuchten Erklärungen der Bildung dieses sogenannten Grundeises ist diejenige von Maschke vielleicht die richtigere: darnach beruht der Vorgang auf einer vom Boden aus stattfindenden reichlichen Wärmeausstrahlung, wodurch die auf dem Grunde des Wassers befindlichen Gegenstände am stärksten erkalten und zu Krystallisationspunkten für das Eis werden; letzteres haftet an denselben und reißt sich, wenn es eine gewisse Ausdehnung erlangt hat, los, oder führt die Gegenstände (Steine, Holzstücken, sogar Anker u. s. w.), woran es befestigt ist, mit nach oben.

Die Schmelztemperatur der verschiedenen festen Körper, d. i. der Temperaturgrad, von welchem an jede ihnen ferner mitgetheilte Wärme nicht zur Erhöhung ihrer Temperatur, sondern, indem sie gebunden wird, nur zur Hervorrufung des tropfbar-flüssigen Aggregatzustandes dient, umfaßt die weiten Grenzen aller uns bekannten Wärmegrade. Einige Beispiele bietet nachstehende Tabelle dar:

Name des Körpers	Schmelztemperatur	Name des Körpers	Schmelztemperatur
Stickstoffoxydul	—115 Gr. C.	Natrium	+ 90 Grad C.
Schwefelwasserstoff	— 85,6 „ „	Jod	+ 107 „ „
Kohlensäure	— 78,2 „ „	Schwefel	+ 113,6 „ „
schweflige Säure	— 76,1 „ „	Zinn	+ 235 „ „
Ammoniak	— 75 „ „	Blei	+ 334 „ „
Quecksilber	— 40 „ „	Zink	+ 423 „ „
Brom	— 7,3 „ „	Antimon	+ 425 „ „
Eis	— 0 „ „	Bronze	+ 900 „ „
Phosphor	+ 44 „ „	Silber	+1000 „ „
Kalium	+ 55 „ „	Kupfer	+1100 „ „
Bienenwachs	+ 61,5 „	Gußeisen	+1050—1200 Gr. C.
Palmitinsäure	+ 62 „ „	Stahl	+1300—1400 „ „
Stearinsäure	+ 69,2 „ „	Stabeisen	+1500—1600 „ „

§. 42. Zu den bemerkenswerthesten Eigenschaften des Eises gehört sein geringes Wärmeleitungsvermögen. Die Winterkälte geht von der Erkaltung der Erdoberfläche aus, indem diese mehr Wärme nach dem freien Himmelsraume ausstrahlt, als sie durch die Sonne empfängt;

der Frost dringt also allmälig von oben nach unten vorwärts (oder vielmehr genauer ausgedrückt: die der erkalteten Oberfläche zunächst liegenden Theile geben ihre Wärme an jene ab; in dem Maße, wie sie selbst erkalten, empfangen sie Wärme von unten, und so setzt sich der Wärmeverlust allmälig von oben nach unten fort, bis er in einer Erdschicht, die jahraus jahrein dieselbe Temperatur hat, seine Grenze findet), und wird in seinem Fortschreiten aufgehalten, wenn er schlechten Wärmeleitern begegnet. Ein solcher ist das Eis und besonders in der lockern Form des Schnee's. Brunnen sind durch eine Einhüllung in eine Eiskruste, womit ihre Strohhülle im Winter überzogen wird, besser als durch diese allein vor der Kälte gesichert. Der Schnee auf den Dächern gewährt den unter diesen befindlichen Räumen denselben Schutz. Eine Schneedecke ist für die Erde wie ein warmer weißer Pelz, und mit Recht der sehnlichste Wunsch des Landmanns im Winter. Sie schützt nicht nur die Wintersaaten vor dem Erfrieren, sondern bewirkt auch, daß der Frost, da er minder tief in den Boden dringen kann, im Frühjahr um so früher wieder aus der Erde herausgeht. Die Beobachtungen über die Bodentemperatur gewähren hierüber sehr überzeugende Belehrung. Die Lufttemperatur kann bis zu vielen Graden unter 0 gesunken sein, und die von Schnee bedeckte Erdschicht zeigt noch immer diejenige Temperatur von nahe 0^0, welche sie beim Fallen des Schnee's hatte. Auch der Reif dient für alle Gegenstände, welche sich mit ihm bedecken, als Schutzmittel, und ist als solches um so bedeutungsvoller, da er an den der Erkaltung durch nächtliche Ausstrahlung am meisten ausgesetzten Oberflächen sich am reichlichsten bildet. Die Gewässer sind durch die Eisdecke, womit sie sich überziehen, vor dem Ausfrieren geschützt. Je dicker diese Eisdecke bei längerer Dauer und Zunahme des Frostes wird, um so mehr vermindert sich die Wärmeleitung, um so dünner werden die Schichten, die sich innerhalb einer gewissen Zeit bei gleicher äußerer Kälte unterhalb ansetzen. Wäre das Eis schwerer als Wasser, oder wäre es ein guter Wärmeleiter, so würde eine gar nicht bedeutende Winterkälte unseres Himmelsstrichs ausreichen, um die tiefsten Seen und Meere bis auf den Grund ausfrieren zu machen. Diese enormen Eismassen würden weit über das Frühjahr hinaus noch nicht geschmolzen sein, würden ihre Kälte an die Luft abgeben und das Klima, nicht nur der Küstenländer, sondern der ganzen Erde, namentlich aber der gemäßigten Zone, um ein Bedeutendes verringern, wenigstens den Temperaturunterschied zwischen Sommer und Winter bis zu einem den Zustand der organischen Schöpfung alterirenden Grade aufheben.

Gleichwie das Eis ein schlechter Leiter der Wärme ist, so gehört es auch zu den unvollkommensten Elektricitätsleitern. Sein Wärmeausstrahlungsvermögen steht demjenigen der meisten andern Körper nach, also auch in dieser Beziehung gewährt es den im Freien befindlichen Gegenständen Schutz gegen Wärmeverlust, indem diese, sofern ihre Temperaturerniedrigung von nächtlicher Ausstrahlung bedingt ist, durch die dünnsten Bedeckungen von Schnee oder Reif eine Abwehr gegen starke Erkaltung empfangen. Das Vermögen des Eises, irdische Wärmestrahlen

hindurchgehen zu lassen, ist gleichfalls so gering, daß es hierin allen andern durchsichtigen Körpern weit nachsteht. Das Hindurchgehen der von der Sonne kommenden Wärmestrahlen erkennen wir an der Wirkung eines linsenförmigen Eisstückes, welches als Brennglas dient.

Die Farbe des Eises ist bei größeren Dimensionen und einer Reinheit, wie sie die Gletscher häufig darbieten, erkennbar, nämlich übereinstimmend mit derjenigen des flüssigen Wassers, blau. Daß der Farblosigkeit, welche wir gewöhnlich an klaren Eisstücken wahrnehmen, das weiße Ansehen des Schnee's gegenüber steht, ist leicht zu erklären und steht in Uebereinstimmung mit dem Verhalten aller Körper, welche bei einfach durchfallendem Lichte farblos erscheinen; die weiße Färbung bieten sie im zerkleinerten Zustande dar.

Die specifische Wärme des Eises ist nur halb so groß als diejenige des Wassers, oder genauer = 0,50, wenn diejenige des Wassers zwischen 0° und +20° = 1 gesetzt wird.

§. 43. Alle Wärme, welche dem Eise, wenn es eine Temperatur von 0° hat, mitgetheilt wird, trägt nicht zur Erhöhung dieser Temperatur bei, sondern nur zum Schmelzen desselben, d. h. zu seiner Ueberführung in den tropfbarflüssigen Zustand. Es kann also Eis bei keiner höheren Temperatur als 0° bestehen, und der dasselbe unmittelbar berührende Theil des bereits flüssigen Wassers muß genau denselben Wärmegrad zeigen. Diese Unveränderlichkeit der Temperatur des schmelzenden Eises gewährt uns ein wichtiges Hülfsmittel zur Feststellung des Nullpunktes an unsern Thermometern, und überhaupt der sicheren Uebertragung dieses Temperaturgrades auf andere Körper.

Indem aus Eis von 0° Wasser von derselben Temperatur wird, verschwindet die zur Umwandlung der festen Aggregatform in die flüssige dienende Wärme für die unmittelbare Wahrnehmung oder die directe Mittheilbarkeit; sie geht in den latenten oder gebundenen Zustand über. Eine solche Wärmebindung findet bei allen festen Stoffen statt, wenn sie schmelzen, und die in die latente Form übergehende Wärmemenge ist für jeden Stoff eine ebenso bestimmte, als das Gewichtsverhältniß, wonach sich ein Stoff mit einem andern verbindet. Wir haben also den flüssigen Aggregatzustand überhaupt als durch eine gewisse Menge gebundener Wärme bedingt anzusehen. Einen Ausdruck für die Wärmequantität, welche bei jedem Körper zur Hervorbringung der flüssigen Form erforderlich ist, beim Schmelzen also gebunden wird, haben wir in den Gewichtsmengen von flüssigem Wasser, welche, indem ihnen dieselbe Wärmemenge mitgetheilt wird, eine Temperaturerhöhung von 1° C. erfahren. Um für die Menge dieser gebundenen Wärme ein bestimmtes Maß zu haben, bezeichnet man als Wärmeeinheit (Calorie) diejenige Menge von Wärme, welche nöthig ist, um 1 Gramm Wasser um 1° C. zu erwärmen. Um 1 Pfund Eis von 0° in Wasser von derselben Temperatur zu verwandeln sind nun 79,24 Wärmeeinheiten erforderlich, d. h. eine Wärmemenge, welche genügen würde, um 79,25 Pfund Wasser von 10° auf 11°, oder 7,925 Pfund Wasser von 10° auf 20°, oder 0,7925 Pfund Wasser von 0° auf 100° zu erwärmen.

Man sagt auch wohl, die Schmelzwärme des Eises oder die latente Wärme des Wassers sei = 79,25°. Mengen wir 1 Pfund Wasser von 79,25° und 1 Pfund Eis von 0°, so schmilzt das Eis, und die Temperatur der nun gemischten 2 Pfund Wasser ist = 0°, es sind also die ganzen 79,25 Wärmegrade, um welche das eine Pfund Wasser wärmer war als das Eis, durch das Schmelzen des letzteren latent geworden. Hiernach läßt sich der um so viel größere Abkühlungseffect bemessen, welchen Eis gegenüber von eiskaltem Wasser hervorbringt, wie wir also mit verhältnißmäßig wenig Eis für alle solche Zwecke viel ausrichten können. Ebenso beurtheilen wir hiernach die große Verzögerung, welche in der Abkühlung des Wassers vom Momente des Gefrierens an bis zur Vollendung desselben und umgekehrt in dem Aufthauen des Eises stattfindet. Es dauert beides so lange, als wenn es sich um eine Erkaltung, resp. Erwärmung, von nicht weniger als 79,25 Graden handelte. Ferner ergiebt sich aus dieser Betrachtung der Widerstand, welchen die im Meere angesammelten Eismassen der Erwärmung der Küstenländer im Frühjahr entgegenstellen, welchen Temperaturcharakter der von den Gletschern kommende Wind haben müsse, wie es kommt, daß der durchfrorene moorige Boden um so viel später als trockenes Land aufthaut u. s. w.

Die Anlegung von Eisreservoirs, welche einen zu so vielen nützlichen Verwendungen im ländlichen Haushalte während der wärmeren Jahreszeit ausreichenden Vorrath von Eis darbieten, ist so leicht und wohlfeil ausführbar, daß jede nur einigermaßen wohlhabende ländliche Haushaltung sich diese große Annehmlichkeit verschaffen sollte.

Der Uebergang eines festen Körpers in den flüssigen Zustand durch Auflösung ist ebenso wie beim Schmelzen nur durch Wärmebindung möglich. Geschieht die Auflösung, ohne daß dem Gemische von außen her Wärme mitgetheilt wird, so giebt dasselbe von seiner freien Wärme so viel her, wie dem latent werdenden Wärmequantum entspricht. Das Gemisch muß also eine niederere Temperatur annehmen, wie wir dies z. B. bei Salpeter und anderen leicht löslichen Salzen beobachten, wenn dieselben im fein pulverisirten Zustande mit der zu ihrer Auflösung erforderlichen Menge Wasser rasch gemengt werden. Zu den ausgezeichnetsten Kältemischungen dieser Art gehört Schnee mit verdünnter Schwefelsäure oder Schnee mit Weingeist; es läßt sich mit denselben eine Temperaturerniedrigung um mehr als 40° C. erreichen. 5 Gewichtstheile Salmiak, ebensoviel Salpeter und 19 Theile Wasser erkalten von +10° auf —12° C., gepulvertes Glaubersalz mit Salzsäure übergossen von +10° auf —17° C. Verflüssigen sich zwei Stoffe, wenn sie mit einander gemengt werden, so kommt die latente Wärme von beiden zur Wirkung. Hierauf beruht das allgemein bekannte aus Schnee oder zerstoßenem Eis bestehende Kältegemisch: 1 Theil Kochsalz und 4 Theile Schnee erkalten von 0° bis —17,7° C. Noch mehr leistet das Gemisch von 3 Theilen krystallisirtem Chlorcalcium und 2 Theilen Schnee; dasselbe kühlt bis auf —28° ab, oder wenn beide Stoffe schon vor dem Zu-

sammenmischen eine sehr niedere Temperatur hatten, so steigert sich der erreichbare Kältegrad um so mehr.

Dieselbe Wärmemenge, welche beim Flüssigwerden eines festen Körpers gebunden wird, kehrt in den freien Zustand zurück, wenn er wieder erstarrt. Beim Wasser ist dies unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht direct wahrnehmbar, da das Gefrieren desselben ohne Aenderung der Temperatur geschieht. Wir erkennen es aber daran, daß, wenn eine gleichgroße wärmeentziehende Ursache auf Wasser und auf feste Stoffe von 0^0 andauernd einwirkt, die Temperatur der letzteren sich continuirlich unter 0^0 erniedrigt, während das Wasser die Temperatur von 0^0 erhält, bis es zu Eis erstarrt ist. Daß dies im Haushalte der Natur von großer Bedeutung sein müsse, leuchtet sofort ein. Die dem Gefrieren in der kalten Jahreszeit ausgesetzten großen Wassermassen arktischer und subarktischer Meere haben durch den Wechsel des Aggregatzustandes nach dieser Seite hin einen eben so großen Antheil an der Normirung der klimatischen Verhältnisse der Erdoberfläche, wie sie umgekehrt durch das Schmelzen des Eises der Steigerung der Wärme in der andern Jahreszeit entgegenwirken. Auf die Verhältnisse im Einzelnen findet diese Betrachtung dieselbe Anwendung wie im Großen, und giebt uns namentlich über manche agronomisch wichtige Fragen belehrende Auskunft. Eine directe Wahrnehmung des Freiwerdens von Wärme beim Gefrieren des Wassers gestattet letzteres, wenn man es veranstaltet, daß es im luftleeren Raume oder auch nur mit einer Oelschicht bedeckt unter Vermeidung jeder Bewegung auf -10^0 bis -12^0 erkaltet; giebt man ihm dann durch Erschütterung den Anstoß zum Erstarren, so beobachtet man zugleich mit dem Gefrieren eine Erhöhung der Temperatur auf 0^0.

Mit andern Stoffen verglichen erscheint die latente Schmelzwärme des Eises sehr groß. Ist sie für letzteres = 79,25 gesetzt, so ist diejenige des Phosphors = 5,03, des Schwefels = 9,37, des Bleis = 5,37, des Jods = 11,7, des Wismuths = 12,64, des Cadmiums = 13,6, des Zinns = 14,25, des Silbers = 21,1, des Zinks = 28,13, des Chlornatriums = 40,7, des salpetersauren Natriums = 62,97.

Der Gefrierpunkt einer Salzlösung liegt unter 0^0. Daher gefriert das Wasser des hohen Meeres von 1,0273 specifischem Gewicht erst bei $-2^0,55$.

§. 44. Das tropfbar flüssige Wasser dient zur Vergleichung des specifischen Gewichts fester und flüssiger Körper, indem sein eigenes specifisches Gewicht als Einheit gesetzt wird. Zugleich dient das Gewicht eines Cubikcentimeters reinen Wassers von der Temperatur, wobei es am dichtesten ist, und unter dem mittleren Luftdrucke als Einheit des Grammengewichtes; 1000 Cubikcentimeter oder 1 Liter solchen Wassers wiegen also 1000 Gramm oder ein Kilogramm. Da ein Liter atmosphärischer Luft von 0^0 und bei 760 Millimeter Barometerstand 1,29366 Gramm wiegt, so ist das Gewicht des Wassers bei dessen größter Dichtigkeit fast genau das 773fache von demjenigen eines gleichen Volums Luft von 0^0, oder das 817,9fache der Luft von 15^0 C. Mit Sauer-

stoffgas von 0° verglichen ist. das Gewicht des Wassers 699,16, gegen Wasserstoffgas 11159,4 Mal so groß.

Auf die Molekular-Verhältnisse des Wassers, wie sie sich in den Capillaritätswirkungen, der Tropfenbildung u. s. w. zeigen, kann hier nicht weiter eingegangen werden; es darf aber nicht unbeachtet bleiben, daß ein genaues Studium gerade dieser Verhältnisse geeignet ist, Aufschluß über manche der wichtigsten Vorgänge in der Natur zu geben. — Daß das Wasser als hauptsächlichstes Lösungsmittel für feste, flüssige und gasförmige Stoffe wirkt, möge hier nur angedeutet werden. Bei jedem einzelnen Stoffe, den wir im Folgenden abhandeln, wird der Grad seiner Löslichkeit in Wasser besonders erwähnt werden müssen.

Die Zusammendrückbarkeit zeigt das Wasser in nur sehr geringem Grade. Für den Druck einer Atmosphäre beträgt die Volumsverminderung annähernd 1 Zwanzigtausendstel. Wenn also die Volumsverminderung mit Zunahme des Druckes gleichmäßig wüchse, so würde das Wasser auf dem Grunde des Meeres in einer Tiefe von 6000 Metern (unter dem Drucke von ungefähr 600 Atmosphären) um ungefähr $^1/_{35}$ dichter als an der Oberfläche sein, und es würde in dieser Tiefe bis über 70° C. erwärmt sein können, ohne daß dadurch seine Dichtigkeit bis zu derjenigen des nur unter dem Drucke der atmosphärischen Luft befindlichen Wassers von +4° C. sich verminderte.

Die Farbe des Wassers ist wie die des Eises blau. Man erkennt diese Farbe nach Bunsen's Vorschlag, wenn man ein etwa 2 Zoll weites und 6 Fuß langes Glasrohr mit einer Mischung von Kienruß und flüssigem Wachs innen schwärzt, so daß am unteren verschlossenen Ende ein schmaler Ring von $^1/_2$ Zoll Breite frei bleibt, einige kleine Stücken weißes Porcellan in das Rohr wirft, dasselbe darauf mit reinem Wasser füllt und nun durch dieses hindurchsieht, während das Rohr in eine weiße Porzellanschale gestellt ist; die Porzellanstücken erscheinen nicht weiß, wie es der Fall sein müßte, wenn das Wasser vollkommen farblos wäre, sondern rein blau. Bei freien Gewässern tritt die blaue Farbe um so deutlicher und intensiver hervor, je klarer und tiefer sie sind, wobei allerdings das Spiegelbild des klaren Himmels mitwirkend sein kann. Zeigen sie einen andern Farbenton, so erklärt sich derselbe aus der Beschaffenheit des Grundes oder aus gefärbten Stoffen, welche sich in dem Wasser theils suspendirt, theils gelöst befinden.

§. 45. Die Wärmeverhältnisse des Wassers nehmen unsere Aufmerksamkeit schon darum lebhaft in Anspruch, weil sie an den wichtigsten Vorgängen in der Natur betheiligt sind, und ihre Kenntniß namentlich auch zum Verständniß der meisten agronomischen Verhältnisse erforderlich ist.

Gegen das sonst allgemein gültige Gesetz, daß das Volumen einer Flüssigkeit von ihrer Schmelztemperatur an mit steigender Temperatur sich fortgesetzt ausdehnt, bietet das Wasser in der Nähe seines Gefrierpunktes eine auffallende Anomalie dar, da es nicht bei 0° sondern bei +4° C. das Maximum seiner Dichte hat, also von 0° bis zu +4° sein Volumen vermindert, und erst von da an bei weiterem Erwärmen

sich ausdehnt. Dabei entspricht dem geringen specifischen Gewichte desselben unter +4° nicht etwa größere Dünnflüssigkeit, die Consistenz nimmt vielmehr von höheren Temperaturen herab durch +4° hindurch bis zum Gefrierpunkt stetig zu, so daß man zu der Hypothese veranlaßt sein könnte, das Wasser sei zwischen +4° und 0° eine Auflösung von Eis in flüssigem Wasser.

Vergegenwärtigen wir uns den Vorgang beim allmäligen Erkalten der freien Gewässer, so muß, indem die Temperaturerniedrigung zunächst auf die Oberfläche wirkt, durch das Niedersinken der oberen kälteren und darum dichteren Schichten, an deren Stelle von unten her das wärmere Wasser emporsteigt, eine Circulation eintreten und die Temperaturunterschiede rasch ausgleichen. Dies setzt sich fort, bis das ganze Wasser die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums angenommen hat; von da an hört die Circulation auf, und die Oberfläche erkaltet, bis sie gefroren ist, während am Boden jene Temperatur noch lange andauern, bei tieferen Gewässern sogar bis zum folgenden Frühjahre sich erhalten kann, noch besonders geschützt durch die Eisdecke, welche den Einfluß des Windes oder andere die Circulation befördernde Ursachen abhält. Wässerige Lösungen verhalten sich anders als reines Wasser, so daß auf das Meerwasser, bei welchem die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums noch unter dem Gefrierpunkte liegt, jene Anomalie keine Anwendung hat. Bei dem Meere ist aber die größere Tiefe von Bedeutung, da hier die Eisbildung erst beginnen kann, wenn das aus der Tiefe emporgekommene Wasser bis zum Gefrierpunkte erkaltet ist.

Das Wärmeleitungsvermögen des Wassers ermittelte Despretz, indem er bei Wassersäulen von 1 Meter Höhe und 0,2 bis 0,4 Meter Durchmesser die oberste Schicht beständig durch heißes Wasser erneuerte: erst nach 30 Stunden wurde die Temperatur in allen Niveaus der Wassersäule stabil. Aus diesen Versuchen ergab sich das Wärmeleitungsvermögen des Wassers als $^1/_{95}$ von demjenigen des Kupfers oder $^1/_{39}$ des Eisens. Beim gewöhnlichen Erwärmen von Wasser oder andern Flüssigkeiten, indem ihnen die Wärme vom Boden des Gefäßes aus mitgetheilt wird, bedingt die aus der Dichtigkeitsdifferenz der unteren erwärmten Schichten gegen die oberen leicht erklärliche Circulation den beschleunigten Erfolg.

In der Wärmecapacität übertrifft das Wasser alle übrigen festen und flüssigen Körper, und mit den Gasen verglichen steht es darin nur dem Wasserstoffgase nach. Gleiche Gewichtsmengen verschiedener Stoffe brauchen, damit sie um dieselbe Anzahl Temperaturgrade erwärmt werden, ungleiche Quantitäten von Wärme, und verursachen, indem sie durch Mittheilung ihrer Wärme an andere Körper um eine bestimmte Anzahl Wärmegrade abgekühlt werden, einen jenem Verhältniß entsprechenden Erwärmungseffect. Theilen wir also z. B. die durch Verbrennung von 1 Gramm eines brennbaren Körpers erzeugte Wärmemenge gleichen Quantitäten Wasser und Quecksilber von 0° mit, so erhöht sich die Temperatur des Quecksilbers um 30 mal so viel Wärmegrade als diejenige des Wassers. Nach den Versuchen von Favre und Silber-

mann liefert 1 Gramm Holzkohle bei der Verbrennung 8080 Wärmeeinheiten, d. h. eine Verbrennungswärme, welche, 8080 Grammen Wasser mitgetheilt, dieses um 1° C. oder 808 Gramm Wasser um 10° erwärmt. Wird dieselbe Wärmemenge auf 8080 Gramm Quecksilber von 0° übertragen, so erhöht sich dessen Temperatur auf 30° C. Wir sagen: die Wärmecapacität des Wassers sei die 30fache des Quecksilbers. Aus demselben Verhältniß leitet sich die Ausgleichung von Temperaturdifferenzen der beiden Stoffe her, wenn sie bei ungleicher Temperatur mit einander gemischt werden, oder die Erwärmungsfähigkeit, welche sie gegen andere kältere Körper zeigen. 1 Pfund Wasser von 0° und 30 Pfund Quecksilber von 100° bieten, nachdem sie, in innige Berührung mit einander gebracht, ihre Temperaturunterschiede ausgeglichen haben, die Temperatur von 50° dar, also dieselbe, welche eintritt, wenn 1 Pfund Wasser von 0° und 1 Pfund Wasser von 100° gemischt werden. — Zur Vergleichung der Wärmecapacitäten verschiedener Körper nimmt man Wasser als Einheit. Setzen wir die Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Temperatur von 1 Gramm Wasser um 1° C. zu erwärmen, = 1, so nennen wir die Zahl, welche die zur Hervorrufung desselben Effectes bei 1 Gramm eines andern Stoffes nöthige Wärme ausdrückt, dessen specifische Wärme. Da nun die Wärmecapacität des Wassers 30 mal so groß ist als diejenige des Quecksilbers, so ist die specifische Wärme des letzteren = $^1/_{30}$ oder = 0,033.

Bei allen Untersuchungen über Wärmemengen und ihre Beziehungen zu Temperaturgraden kommt die Kenntniß von der specifischen Wärme der an solchen Verhältnissen concurrirenden Körper wesentlich in Betracht. Eine Anwendung von dieser Kenntniß zu machen, hatten wir schon Veranlassung bei unsern Betrachtungen über die Verbrennungswärme, und noch weiter speciell bei der Erörterung der Frage: welche Temperaturerhöhung des Bodens durch den Verwesungsproceß der darin befindlichen organischen Reste zu erwarten sei. Hiernach bedarf es keiner weiteren Ausführung der Betrachtungsweise, welche bei andern agronomischen zur Anwendung kommt. Daß das Wasser durch seine specifische Wärme im Großen und Einzelnen ein wichtiger Regulator der Temperaturverhältnisse sei, ergiebt sich von selbst, wenn wir seine Verbreitung auf der Erdoberfläche erwägen, und damit zusammenhalten, daß seine specifische Wärme ungefähr 5 mal so groß ist als diejenige der verbreitetsten festen mineralischen Stoffe. Zu einer erschöpfenden Beleuchtung dieser Verhältnisse ist aber die gleichzeitige Berücksichtigung der durch den Wechsel des Aggregatzustandes bedingten Wirkungen des Wassers erforderlich. Nachstehende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der specifischen Wärme verschiedener fester und flüssiger Körper:

Name der Substanz	Spec. Wärme, diejenige des Wassers = 1000 gesetzt
Holzkohle	241,5
Steinkohle	200,9
Diamant	146,9
Graphit	197,0
Schwefel	163,0
Phosphor	174,0
Arsenik	81,4
Jod	54,1
Eisen	113,8
Zink	95,5
Kupfer	95,2
Messing	93,3
Silber	57,0
Blei	31,4
Zinn	56,2
Platin	32,4
Gold	32,4
Quarz	188,0
Corund (Thonerde) .	194,0
Thon	185,0
Gyps	273,0
Kohlensaurer Kalk . .	205,0
Bitterspath	218,0
Feldspath	191,0
Hornblende	195,0
Eisenglanz	169,0
Magneteisen	164,0
Eisenoxyd	170,0
Magnesium	250,0
Mangan	122,0
Natrium	293,0
Natronsalpeter . . .	278,0
Kalium	166,0
Kalisalpeter	239,0
Glas	177,0 bis 197,0
Alkohol	644,0

Wenn bei einem festen Körper verschiedene Dichtigkeitszustände existiren, so entspricht der dichteren Modification die geringere specifische Wärme. Ebenso erhöht sich dieselbe sowohl bei festen wie bei flüssigen Körpern mit der Temperatur. Wasser z. B. von 100° hat eine specifische Wärme = 1,013, bei 180° ist sie bis 1,0364 gestiegen. Während sie beim Platin zwischen 0° und 100° = 0,0335 ist, hat dasselbe Metall zwischen 0° und 1500° die mittlere specifische Wärme von 0,03938. Beim Eisen ist sie zwischen 0° und 100° = 0,1098, zwischen 0° und 300° = 0,1218. Beim Quecksilber ist sie zwischen 0° und 100° = 0,033, zwischen 0° und 300° = 0,035. Beim Kupfer beträgt

sie innerhalb jener beiden Temperaturintervalle resp. 0,0949 und 0,1013; beim Glas 0,177 und 0,190.

Daß dem tropfbarflüssigen Zustande eines und desselben Körpers eine höhere specifische Wärme als dem festen zukommt, zeigt sich beim Wasser ganz besonders auffallend; denn die spec. Wärme des Eises ist = 0,502. Beim festen Schwefel ist sie = 0,2026, in seinem geschmolzenen Zustande ist sie zwischen 120° und 150° = 0,234. Dagegen haben die Körper in Gasform meistens eine geringere spec. Wärme als im flüssigen Zustande. Beim Wasserdampf ist sie = 0,475, beim Alkohol vermindert sie sich, indem derselbe Dampfform annimmt, von 0,644 auf 0,451; beim Aether von 0,503 auf 0,481; beim Schwefelkohlenstoff von 0,329 auf 0,1575; beim Benzin von 0,450 auf 0,3754. Dagegen steigt sie beim Terpentinöl von 0,426 auf 0,506.

Die Menge von Wärme, welche ein gasförmiger Körper braucht, damit seine Temperatur um einen gewissen Grad erhöht werde, ist eine verschiedene, je nachdem das Gas sich in einem abgeschlossenen Raum befindet, sein Volum also während der Erwärmung ungeändert bleibt und die Spannkraft zunimmt, oder ob dasselbe sich ungehindert ausdehnen kann. Wir unterscheiden darnach die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen und diejenige bei constantem Druck. Letztere ist kleiner als jene, da mit der Ausdehnung die spec. Wärme der Gase wächst. Hierauf beruht das Freiwerden der Wärme beim Comprimiren eines Gases, und die Temperaturerniedrigung, welche es durch Wärmebindung erleidet, wenn es sich, ohne von außen her Wärme mitgetheilt zu erhalten, ausdehnt. Nennen wir die Anzahl Temperaturgrade, um welche eine Luftmasse bei unverändertem Drucke, also so, daß sie sich ungehindert ausdehnen kann, erwärmt wird, t, und die Anzahl Temperaturgrade, um welche sie sich dann durch Zusammendrücken auf ihr ursprüngliches Volumen weiter erwärmen würde, t′, so drückt $t + t'$ die Zahl der Temperaturgrade aus, um welche sich dieselbe Luftmasse erwärmen würde, wenn sie bei constantem Volumen eine eben so große Wärmemenge empfängt, als zu ihrer Erwärmung bei constantem Drucke um t Grade erforderlich war. Die spec. Wärme c bei constantem Drucke verhält sich daher zur spec. Wärme c′ bei constantem Volumen wie $t + t'$ zu t, es ist also $\frac{c}{c'} = \frac{t + t'}{t}$. Durch Betrachtungen, welche Dulong aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der Luft herleitete, glaubte er für den Werth des Quotienten $\frac{c}{c'}$ die Zahl 1,421 gefunden zu haben; Masson fand auf anderem Wege die Zahl 1,419.

Regnault's Versuchsresultate über die spec. Wärme der Gase sind folgende:

Name des Gases	Specifische Wärme bei constantem Drucke	
	für gleiche Gewichte	für gleiche Volumina
Atmosphärische Luft .	0,2375	0,2375
Sauerstoff	0,2175	0,2405
Wasserstoff	3,4090	0,2359
Stickstoff	0,2438	0,2370
Stickstoffoxyd . . .	0,2315	0,2406
Kohlenoxyd	0,2479	0,2399
Chlor	0,1214	0,2962
Stickstoffoxydul . . .	0,2238	0,3413
Kohlensäure	0,2164	0,3308
Wasserdampf . . .	0,4750	0,2950

Auf das Verhältniß, welches zwischen der specifischen Wärme und den Atomgewichten der Elemente besteht und welches zuerst von Dulong und Petit nachgewiesen wurde, ist schon früher (§. 10) aufmerksam gemacht worden.

§. 46. Der Wasserdampf. Die alltägliche Erfahrung lehrt, daß das Wasser bei allen Temperaturgraden, selbst unter 0°, also auch im festen Zustande, fähig ist, gasförmigen Zustand anzunehmen. Wir nennen diesen Uebergang das Verdampfen. Die Menge von Wasser, welches in einem bestimmten Raume verdampfen kann, oder die Quantität von Wassergas, die in diesen Raum hineingeht, wächst mit der Temperatur, ist überhaupt nur von dieser, nicht aber davon abhängig, ob der Raum schon mit irgend einem Gase gefüllt, oder ob er luftleer ist. Nur auf die Schnelligkeit der Verdunstung ist die Abwesenheit anderer Gase, sofern diese die Ausbreitung des Wassergases hindern, von Einfluß.

Zur Unterscheidung der gasförmigen Körper, die bei dem gewöhnlichen Luftdruck nur des luftförmigen Zustandes fähig sind, von denen, die aus flüssigen und festen Körpern durch Verdampfung entstehen, nennen wir letztere Dämpfe, und sprechen also von Wasserdampf, Quecksilberdampf, Salmiakdampf ꝛc. Enthält die atmosphärische Luft oder ein abgeschlossener Raum das Maximum von Dampf, welches bei der vorhandenen Temperatur darin aufgenommen werden kann, so nennen wir diesen Zustand Dunstsättigung, und den Dampf gesättigten Dampf.

Wird der für eine bestimmte Temperatur gesättigte Wasserdampf außer Berührung mit Wasser noch weiter erhitzt, so heißt er ungesättigter oder überhitzter Dampf. Solcher überhitzter Dampf, dargestellt z. B. indem man Wasser kocht und die Dämpfe durch Röhren, welche eine höhere Temperatur als 100° haben, hindurchgehen läßt, dient häufig als Hülfsmittel der Uebertragung dieser höhern Temperatur auf Flüssigkeitsgemische oder andere Körper. Ungesättigter Dampf läßt sich durch Zusammendrückung auf das Maximum von Spannkraft für

die vorhandene Temperatur bringen. Darüber hinaus zusammengedrückt verdichtet sich daraus, wie überhaupt aus gesättigtem Dampfe, ein entsprechender Theil tropfbarflüssig.

Die Menge des in einem bestimmten Raume enthaltenen Dampfes kann aus der Größe seiner Spannkraft bemessen werden. Lassen wir in den Raum oberhalb des Quecksilbers in einem Barometer einen Tropfen Wasser aufsteigen, so verdampft ein der Größe des Raumes und der Temperatur entsprechender Theil desselben; die Dämpfe drücken das Quecksilber um eine gewisse für jede Temperatur bestimmte Anzahl von Millimetern herab; ihre Spannkraft entspricht dem Drucke einer Quecksilbersäule von dieser Höhe. Ist die Temperatur diejenige, wobei das Wasser an der Luft kocht, so sinkt das Quecksilber in dem Barometerrohre bis zum Niveau des Quecksilbers außerhalb des Rohres herab; es entspricht also dann die Spannkraft des Wasserdampfs genau dem Drucke der Atmosphäre. Erscheint uns hiernach überhaupt der Siedepunkt als diejenige Temperatur, wobei die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes dem auf das erhitzte Wasser wirkenden Drucke gerade das Gleichgewicht hält, so versteht es sich von selbst, daß im luftverdünnten Raume das Wasser bei geringerer Temperatur kocht, als an der freien Luft, und daß die Temperatur des an der freien Luft siedenden Wassers nach dem Barometerstande sich ändert, daß also z. B. in Höhen über dem Meeresniveau, wo der Barometerstand 525,45 Millimeter ist, das Wasser bei 90° als derjenigen Temperatur kocht, für welche die Tension der Wasserdämpfe dem Drucke einer Quecksilbersäule von 525,45 Millimetern das Gleichgewicht hält. — Erhitzen wir Wasser in einem geschlossenen Gefäße, aus welchem die Dämpfe nicht entweichen können, so steigt die Spannkraft derselben jenseits der Temperatur von 100° über den Druck der Atmosphäre und erhöht den Siedepunkt des Wassers; das Wasser kocht nur so lange, bis der Raum oberhalb des Wassers mit Dampf von der diesem höheren Temperaturgrade entsprechenden Spannkraft gefüllt ist. Wasserdampf von stärkerer Spannung ist also zugleich solcher von einer höheren Temperatur, als derjenige, welcher aus einem offenen oder mit offenen Räumen in Verbindung stehenden Gefäße sich entwickeln läßt. Die Anwendung der Spannkraft der Wasserdämpfe als bewegende Kraft und zur Uebertragung von Wärme, ebenso umgekehrt die Benutzung des luftverdünnten Raumes, um das Kochen bei verminderter Temperatur möglich zu machen, gehören zu den wichtigsten Hülfsmitteln der neueren Technik, und haben sich insbesondere auch der Landwirthschaft dienstbar erwiesen. Die Dampfmaschinen helfen uns dreschen, Häcksel schneiden, mahlen, Wasser heben und werden schon vielerorts benutzt, um den Pflug zu bewegen. Die Wärme des nur mäßig gespannten Dampfes haben wir schon lange beim Branntweinbrennerei-Betriebe verwerthet; der stärker gespannte Dampf verhilft uns dazu, die Knochen in ein sicher wirkendes Düngungsmaterial umzuwandeln. Die Einführung der Vacuumpfanne in den Zuckerfabrikationsbetrieb hat alle Hindernisse beseitigt, welche der ausgebreiteten Cultur der Zuckerrübe sich so lange entgegengestellt.

Da, wie schon bemerkt, die Menge von Wasserdampf, welche die Luft aufnehmen kann, mit der Temperatur steigt, so muß, wenn mit Wasserdampf gesättigte Luft abgekühlt wird, ein Theil des Wasserdampfes sich zu tropfbar flüssigem Wasser verdichten. Aus Tabellen, welche die Spannkraft und Dichtigkeit des Wasserdampfes bei den verschiedenen Temperaturen angeben, läßt sich leicht berechnen, wieviel Wasser aus gesättigter Luft auf diese Weise abgeschieden werden muß. Ebenso ergiebt sich aus diesen Tabellen die Abhängigkeit der auf Verdampfung von Wasser und Verdichtung von Wasserdampf beruhenden meteorischen Processe von dem Wechsel der Temperatur, mag dieser nun local oder durch die Beschaffenheit der von andern Orten herbeigeführten Luft sein.

Die nächste Ursache der Dampfbildung haben wir darin zu suchen, daß den Molekülen des Wassers schon von vornherein die der Tension der Dämpfe für die vorhandene Temperatur entsprechende Repulsivkraft innewohnt; diese wird aber innerhalb der Flüssigkeit, welche gewissermaßen einen Raum von vollkommener Dunstsättigung repräsentirt, durch die allseitige Rückwirkung der Wassermoleküle auf einander überwunden, ebenso von einer Wasseroberfläche, welche mit einem dunstgesättigten Raume in Berührung ist, durch die Rückwirkung der Moleküle des dampfförmigen Wassers auf diejenigen der Wasseroberfläche. In dem Maße, als diese Rückwirkung fehlt, wird die das Wasser unmittelbar berührende Schicht jenes Raumes Wasserdampf aufnehmen, bis sie gesättigt ist. War der Raum luftleer, so breitet sich darin der Dampf, ebenso wie jedes andere Gas, mit rapider Schnelligkeit nach allen Seiten aus, die Verdampfung setzt sich sogleich weiter fort, und der Proceß wiederholt sich, verlangsamt aber mit der Annäherung an den Punkt der Dunstsättigung des Raumes. Ist der Raum mit Luft gefüllt, so hemmt diese die Ausbreitung (Diffusion) der an der Berührungsfläche mit Wasser sich bildenden Dampfschichten, und verursacht daher eine entsprechende Verzögerung der Verdampfung. Dieses Hemmniß fällt weg, wenn durch Bewegung der Luft an der Oberfläche des Wassers dieser in jedem Momente eine neue Schicht trockener Luft zugeführt wird; es ist daher begreiflich, daß der Wind so ungleich stärker austrocknend wirkt als ruhige Luft von gleicher Wärme und Feuchtigkeit.

Nicht nur eine eigentliche Wasseroberfläche, sondern auch der pflanzliche und thierische Organismus, der feuchte Erdboden und alle mit Wasser getränkten oder befeuchteten festen Körper sind Verdunstungsherde nach Maßgabe der Verdampfungsbedingungen, welchen das dieselben tränkende Wasser ausgesetzt ist. Vergrößerung der abdunstenden Oberfläche, gesteigerte Wärme, Trockenheit und Bewegung der mit ihr in Berührung kommenden Luft sind auch hier die Bedingungen der beschleunigten Verdampfung. Daß diese Verhältnisse die wichtigsten Naturvorgänge berühren, und zu den die geistige Beschäftigung jedes denkenden Landwirths ganz besonders in Anspruch nehmenden Gegenständen gehören, bedarf wohl keiner näheren Ausführung.

Inwiefern die Rückkehr des Wassers aus dem gasförmigen Zustande in den flüssigen (oder sofern die Temperatur unter 0° ist, in den festen)

durch Temperaturerniedrigung, ebenso durch Beschränkung des denselben fassenden Raumes geschieht, geht aus dem Früheren hervor. Ist der Verdichtungsherd eine feste Oberfläche, z. B. die kalten Fensterscheiben eines Zimmers mit wärmerer und feuchter Luft, oder ein sich mit nächtlichem Thau bedeckender Gegenstand im Freien, so erscheint das verdichtete Wasser zuerst in feinsten Tröpfchen, welche sich bei Fortsetzung des Condensationsprocesses vergrößern und zuletzt zusammenfließen. Findet dagegen die Verdichtung mitten in der Luft statt, so sind es nicht eigentliche Tröpfchen, welche sich bilden, sondern Bläschen, deren äußerst feine Hülle aus flüssigem Wasser, der Inhalt aus Luft besteht. Wegen der im Verhältniß der kleinen Wassermenge jeden Bläschens großen Oberfläche derselben werden sie von der Luft viel leichter getragen, als wenn dieselbe Wassermasse keine Luft einschlösse, also wirkliche Tropfenform hätte. Aus solchen Bläschen besteht der Qualm über heißem Wasser, überhaupt das, was im gewöhnlichen Leben oft fälschlich Dampf genannt wird, wenn es auch schon durch die Art seiner Sichtbarkeit sich als ein nicht gasförmiger Körper zu erkennen giebt, ferner der Nebel und die Wolken. Kratzenstein bestimmte die Dicke der Wasserhülle von Qualmbläschen, deren Durchmesser $^1/_{3600}$ Zoll betrug, zu etwa $^1/_{40000}$ Zoll. Durch Zusammenstoßen der Bläschenwandungen bilden sich Tropfen; dasselbe ist die Folge der Verdickung der Bläschenwandungen durch fortgesetzte Verdichtung von Wasserdampf auf denselben, kann aber vielleicht auch durch elektrische und andere Ursachen bewirkt werden. Ist die Temperatur, bei welcher sich Wasserdampf verdichtet, unter 0°, so bildet sich, je nach den besonderen Verhältnissen, unter denen es geschieht, Schnee, Reif oder Hagel.

Als eine die Tension der Dämpfe beschränkende oder ganz aufhebende mechanische Ursache kann die von andern Stoffen ausgehende Anziehungskraft zum Wasser wirken. An festen Oberflächen, welche mit Wasserdampf in Berührung kommen, verdichtet sich derselbe in mehr oder minder bemerkbarem Grade, wenn auch die Oberfläche glatt ist und die Temperatur des Dampfes hat, oder selbst noch etwas wärmer ist. Wenn auch das unter solchen Umständen condensirte Wasser nicht direct sichtbar und überhaupt seine Menge unwägbar klein ist, so verräth es sich doch auf andere Weise, z. B. bei Anstellung gewisser elektrischer Versuche, welche nicht gelingen, wenn die dazu in Anwendung kommenden Apparate mit dem dünnsten Feuchtigkeitshauche überzogen sind. Mit Vergrößerung der Oberfläche steigert sich der Effect; daher ist die Verdichtung von Wasserdampf in porösen und pulverförmigen Stoffen schon durch die Gewichtsvermehrung nachzuweisen, welche sie erfahren, wenn man sie trocken gewogen hatte, und die Abwägung wiederholt, nachdem sie gewöhnlicher, d. i. wasserdampfhaltiger Luft ausgesetzt waren. Diese Eigenschaft fester Stoffe, bemerkbare Mengen von Wasserdampf zu verdichten, nennt man Hygroscopicität, und das so verdichtete Wasser heißt hygroscopisches. Bei organischen Körpern giebt sich die Hygroscopicitätswirkung durch Geschmeidigwerden und besonders durch Volumenvermehrung (das Quellen des Holzes), oder, wenn diese eine einseitige

ist, durch Formveränderung und Bewegungserscheinungen zu erkennen, so z. B. bei den in feuchter Luft sich spiralförmig aufrollenden Grannen mancher Samen. — Ebenso wie ein hygroscopischer Körper aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, so behält er, wenn er durchnäßt war, beim Austrocknen an der Luft eine dem Feuchtigkeitsgrade der letzteren und seiner Hygroscopicität entsprechende Menge von Wasser zurück. Bei allen Quantitätsbestimmungen, namentlich poröser, pulverförmiger und organischer Substanzen ist die hygroscopische Feuchtigkeit sorgfältig zu berücksichtigen. Nicht selten beträgt sie über 10 Procent, ohne daß der Stoff dadurch feucht erscheint. — Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daß durch Vermittelung von Hygroscopicitätswirkungen im Boden den besonders auf trockenen Standort angewiesenen Pflanzen ein Theil des Wassers, dessen sie bedürfen, zugeführt wird. Auch dürfen wir die Wurzelhaare als Organe der Pflanzen ansehen, welche dazu bestimmt sind, hygroscopisches Wasser aus ihrer Umgebung aufzunehmen. Ferner sei hierbei daran erinnert, daß, wenn im Boden feuchte Erdschichten sich unter trockenen oder umgekehrt befinden, der an der feuchten Stelle sich bildende Wasserdampf zu den Lufträumen der trockenen Region dringt, und hier den erdigen oder humosen Gemengtheilen des Bodens eine mit Feuchtigkeit gesättigte Luft darbietet.

§. 47. Ist eine Flüssigkeit bis zu dem Temperaturgrade erwärmt, wobei die Spannkraft der Dämpfe dem auf ihr ruhenden Drucke das Gleichgewicht hält, so verursacht jede weitere Mittheilung von Wärme die Erscheinung des **Siedens** oder **Kochens**. Dasselbe besteht darin, daß nicht mehr nur an der Oberfläche, sondern auch im Innern der Flüssigkeit, besonders zunächst an der Stelle, wo derselben von der erhitzten Gefäßwandung aus die Wärme mitgetheilt wird, sich Dämpfe bilden, welche wie Luftblasen in der Flüssigkeit emporsteigen und die Erscheinung des Aufwallens verursachen. Die Spannkraft des Wasserdampfes entspricht bei 100° dem Druck einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter, und der bei dieser Temperatur gesättigte Dampf nimmt den beinahe 1700fachen Raum des tropfbarflüssigen Wassers ein. 760 Millimeter ist der mittlere Barometerstand im Niveau des Meeres, und 100° C. die Temperatur, wobei das Wasser bei diesem Barometerstande an der freien Luft kocht. Ein Sinken des Barometerstandes auf 746,5 Millimeter erniedrigt den Siedepunkt schon um einen halben Grad, während umgekehrt ein Steigen auf 773,71 ihn um einen halben Grad erhöht. Mit der Erhebung über den Meeresspiegel erniedrigt sich der Siedepunkt des Wassers, so daß z. B. in einer Höhe, wo das Barometer einen Stand von nur 525,45 Millimetern zeigt, das Wasser schon bei 90° kocht. Sofern der auf das Wasser wirkende Druck keine Aenderung erleidet, bleibt die Temperatur in der siedenden Flüssigkeit dieselbe, welche bei Beginn des Kochens beobachtet wurde. Gesteigerte Mittheilung von Wärme beschleunigt nur das Kochen, und ebenso zeigt der sich entwickelnde Dampf auch nur dieselbe Temperatur. Die zugeführte Wärme bewirkt also nur bis zum Beginn des Kochens eine Temperaturerhöhung; von da an besteht ihre Leistung ausschließlich darin, daß sie Wasser von 100°

in Dampf von dieser Temperatur verwandelt. Die zur Dampfbildung verwendete Wärme wird hierbei, ebenso wie diejenige, welche zum Schmelzen des Eises dient, latent. Es beruht also der dampfförmige Zustand des Wassers nur auf dem Gebundensein einer bestimmten Menge von Wärme. Diese kehrt mit der Verdichtung des Dampfes zu tropfbarflüssigem Wasser wieder in den freien Zustand zurück, was wir daran leicht erkennen können, daß in heißen Wasserdampf gehaltene kalte Körper sich erwärmen, während sich zu gleicher Zeit Wasser an ihnen verdichtet. Die bei der Bildung des Wasserdampfes latent werdende Wärme beträgt das 540fache von derjenigen, welche nöthig sein würde, die Temperatur des gleichen Gewichtes Wasser um 1° C. zu erhöhen. In diesem Sinne ist es also zu verstehen, wenn man sagt, die latente Wärme des Wassers ist = 540, oder der Wasserdampf enthält 540 Wärmeeinheiten gebunden. Sofern wir die specifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100° als annähernd constant ansehen dürfen, ist in jener Zahl zugleich ausgedrückt, daß zur Verwandlung von 1 Gramm Wasser von 100° in Wasserdampf von derselben Temperatur dieselbe Wärmemenge erforderlich ist, durch welche 5,4 Gramm Wasser von 0 bis 100° erwärmt werden. Mit andern Dämpfen verglichen, erscheint die latente Wärme des Wasserdampfes sehr groß: Brix fand sie für Alkoholdampf = 214, für Schwefelätherdampf = 90, für Citronenöldampf = 80, für Terpentinöldampf = 74. Vergleichen wir diese Zahlen mit den specifischen Gewichten derselben Dämpfe, so erscheint ein annähernd zutreffendes umgekehrtes Verhältniß zwischen beiden; es würden demnach gleiche Volumina gesättigten Dampfes für alle Flüssigkeiten bei der Temperatur des Siedepunktes dieselbe Menge latenter Wärme enthalten.

Wenn eine Flüssigkeit verdampft, ohne daß ihr Wärme zugeführt wird, so ist sie auf ihre eigene freie Wärme und diejenige ihrer nächsten Umgebung angewiesen, um den sich bildenden Dampf mit der nöthigen Menge latenter Wärme zu versorgen; ihre Temperatur muß sich also nach Maßgabe der Reichlichkeit der Dampfbildung und um so mehr erniedrigen, je weniger sie für diesen Verlust aus ihrer Umgebung Ersatz bekommt. Letzterer ist natürlich um so geringer, in je kürzerer Zeit eine gewisse Menge von Dampf gebildet wird. Geht die Verdampfung im luftleeren Raume vor sich, z. B. unter der evacuirten Glocke der Luftpumpe, und wird der gebildete Dampf sofort durch Schwefelsäure, welche sich in einem besonderen flachen Gefäße zugleich unter der Glocke befindet, gebunden, sind also die Bedingungen einer beschleunigten Verdampfung und der möglichsten Ausschließung wärmemittheilender Körper erfüllt, so läßt sich leicht eine Erniedrigung der Temperatur des Wassers bis zu 0° herab erreichen, selbst wenn der Versuch bei Sonnenwärme angestellt wird, und bei gehöriger Leistung der Luftpumpe erzielt man sogar ein Gefrieren des Wassers, was wegen der dabei freiwerdenden Wärme allein schon einer Temperaturerniedrigung von 79,5 Graden gleichzusetzen ist. — Die Verdampfung an der Luft macht aus den früher entwickelten Gründen das Hinzutreten verhältnißmäßig großer Luftmengen zu dem Wasser nöthig, welche, indem sie ihre Wärme an das Wasser abgeben,

der Temperaturerniedrigung desselben entgegenwirken. Würde sich die Luft hierbei mit Wasserdampf sättigen, also zu der Wasseroberfläche gerade nur so viel Luft als dem entspricht hinzutreten, auch jede anderweitige Mittheilung von Wärme aus der Umgebung abgeschnitten sein, so ließe sich die resultirende Temperaturerniedrigung berechnen, und zwar nicht nur für trockene Luft, sondern auch für jeden Feuchtigkeitsgrad derselben. Enthält die Luft schon die Hälfte des Wasserdampfes, welchen sie für die vorhandene Temperatur aufnehmen kann, so muß gerade doppelt so viel hinzutreten, um ein bestimmtes Quantum Wasser zum Verdampfen zu bringen, als wenn sie absolut trocken ist, der Abkühlungseffect also geringer werden. Auf der Beobachtung der Größe des letzteren neben zugleich beobachteter Lufttemperatur und Barometerstand beruht der Gebrauch des Psychrometers, eines der bequemsten Mittel, welche wir anwenden, den Gehalt der Luft an Wassergas zu bestimmen. Es besteht aus 2 an einem Gestelle frei hängend angebrachten Thermometern, welche in Zehntel-Grade getheilt sind und unter einander genau übereinstimmen; die Kugel des einen ist mit feiner Leinwand umwunden, welche dauernd benetzt erhalten wird, während die andere trocken bleibt, also die wirkliche Lufttemperatur anzeigt. Aus der Temperaturdifferenz zwischen beiden Thermometern unter Berücksichtigung des Barometerstandes berechnet sich der Druck des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes. Um die etwas ausführliche Berechnung zu ersparen, sind Tabellen entworfen, nach denen dann aus den beobachteten Daten der Feuchtigkeitsgehalt der Luft leicht gefunden werden kann. Für regelmäßige Beobachtung der Luftfeuchtigkeit sollte sich jeder wissenschaftlich gebildete Landwirth um so mehr interessiren, als der Feuchtigkeitszustand der Luft zu den vorzüglichsten Bedingungen der bevorstehenden Witterungszustände gehört.

Gleichwie an einem befeuchteten Thermometer, so bemerken wir auch an jedem anderen der Luft ausgesetzten Körper eine der Reichlichkeit der Verdunstung entsprechende Abkühlung. Halten wir die feuchte Hand in die Luft, so erfahren wir durch das Kältegefühl an der dem Winde zugekehrten Seite die Windesrichtung. Kommen wir aus dem Bade, so beeilen wir uns mit dem Abtrocknen, damit unsere Körperoberfläche durch die Verdunstung des an ihr adhärirenden Wassers nicht zu viel Wärme verliere. Nebelige Luft erscheint kalt, weil das Wasser der Nebelbläschen, welche unsere Haut berühren, hier verdampft. Die feuchtere Wand eines Zimmers ist allerdings wenigstens darum, weil sie die kältere ist, der Herd einer Verdichtung von Wasserdampf aus der Luft des Zimmers, ähnlich wie die Oberfläche einer ins Zimmer gebrachten Flasche mit frischem Wasser, ihre Feuchtigkeit ist aber zugleich umgekehrt die Ursache, daß sie sich schwieriger erwärmt. Analog diesem Verhältnisse erklärt sich am einfachsten und richtigsten die Wirkung der Wälder auf das Klima, also namentlich auf Ausgleichung der Temperaturextreme und gleichmäßigere Vertheilung der wässerigen Niederschläge. Die spanischen Alkarazzas sind Wassergefäße aus porösem Thon, dessen Oberfläche beständig feucht ist, und daher eine dauernde Erniedrigung des darin befindlichen

Wassers um ungefähr ebensoviel Temperaturgrade bewirkt, wie wir bei den psychrometrischen Versuchen an dem feuchten Thermometer beobachten. Der feuchtere Boden ist nicht nur wegen der größeren Wärmecapacität des Wassers, sondern namentlich auch darum der kühlere, weil die Menge des durchschnittlich von ihm verdunstenden Wassers die größere ist. Exponiren wir gleiche Oberflächen desselben Bodens mit verschiedenem Feuchtigkeitsgehalte der Luft, so beobachten wir, daß die mit ihrer halben wasserhaltenden Kraft durchnäßte Erde in einer gewissen Zeit mindestens eben so viel Wasser abdunstet als eine gleich große Wasserfläche, und daß mit fortgesetzter Abtrocknung die ferner abdunstenden Wassermengen immer geringer werden, namentlich nachdem die obersten Schichten soweit ausgetrocknet sind, daß ihre Capillaritätswirkung nach unten aufgehoben oder wenigstens sehr beschränkt ist. Die Unterscheidungen von kaltem und warmem Boden, kaltem und warmem Dünger sind allerdings bisher durch thermometrische Vergleichungen wenig motivirt worden, eines genaueren Temperaturnachweises bedarf es aber nicht, um uns die Ueberzeugung zu gewähren, daß die Beziehung eine begründete sei, sofern der Unterschied auf einem ungleichen Feuchtigkeitsgehalte oder auf Herstellung der Bedingungen eines solchen beruht. Um einem nahe liegenden Mißverständnisse zu begegnen, sei hierbei ausdrücklich noch darauf aufmerksam gemacht, daß Alles, was auf Verdunstung der Bodenfeuchtigkeit hinwirkt, also namentlich auflockernde Bearbeitung des Bodens, Unterbringung lockernden Düngers 2c., die Temperatur der Bodenoberfläche zwar vorübergehend deprimirt, dafür aber nachhaltig um so erwärmender wirkt, als die Abtrocknung herbeigeführt wird. Je größer die Luftwärme und die directe Wirkung der Sonnenstrahlen ist, um so größer zeigt sich der Temperaturunterschied zwischen feuchten und trockenen Oberflächen. Hiervon giebt den auffälligsten Beleg der heiße Wüstensand gegenüber der Temperatur des vom tropischen Regen durchtränkten Bodens, an welchen Verschiedenheitswirkungen freilich das Latentwerden von Wärme durch Verdampfung nicht allein, sondern gemeinsam mit der Differenz der specifischen Wärme zwischen Wasser und erdigen Substanzen betheiligt ist. Das Gesammtresultat der durch die Wasserverdunstung bedingten Deprimirung der Temperatur an der gesammten Erdoberfläche läßt sich ermessen aus der Reichlichkeit der jährlichen wässerigen Niederschläge, da diese der Gesammtverdunstung entsprechen. — Für die Wärmeökonomie des menschlichen und thierischen Körpers ist die Bildung von Wasserdampf an der Oberfläche des Körpers und in den Lungen, also die Menge des durch Transspiration und Respiration verdunsteten Wassers, von der größten Bedeutung. Sie ist das wichtigste Hülfsmittel der Regulirung der Temperatur, welche ja beim Menschen und den warmblütigen Thieren auf einem constanten Niveau erhalten werden muß, während die Erzeugung der Wärme durch den Stoffumsatz im Körper und ihre directe Mittheilung von der Oberfläche des Körpers an die Umgebung fortwährenden Schwankungen unterworfen sind. Da nun die Verdunstung durch Haut und Lungen, je nachdem sie gehemmt oder gefördert ist, in dem einen oder dem andern Sinne wirkt und dadurch einen großen

Antheil an der Herstellung des normalen Verhältnisses hat, so macht sich jede Störung jener Functionen sofort geltend für das Wohlbefinden des Organismus, und dieses muß nothwendig durch gewisse darauf bezügliche extreme Zustände in der Beschaffenheit der Luft, welche mit dem Körper in Berührung kommt und von demselben eingeathmet wird, nachtheilig alterirt werden. Die Rückwirkung der von den Blättern der Pflanzen stattfindenden Verdunstung auf die Temperaturverhältnisse dieser Organe und der ganzen Pflanze ist als selbstverständlich anzusehen, unsere speciellere Kenntniß hiervon läßt aber noch Vieles zu wünschen übrig.

Je niedriger der Siedepunkt einer Flüssigkeit liegt, ein um so sichereres Hülfsmittel gewährt sie uns, durch ihre Verdampfung niederere Temperaturgrade hervorzubringen. Durch verdampfenden Schwefeläther, dessen Siedepunkt bei 37°,8 liegt, können wir größere Mengen Wasser zum Gefrieren bringen. Mittelst tropfbarflüssiger schwefliger Säure, welche schon bei —10° kocht, läßt sich das paradoxe Experiment ausführen, Wasser in einer glühenden Platinschale zum Gefrieren zu bringen. Die größten bekannten Kältegrade lassen sich durch Verdampfung flüssiger Kohlensäure und flüssigen Stickstoffoxydul hervorbringen. Erstere kocht bei —78° C. und ihre Spannkraft beträgt bei +19° C. 57 Atmosphären. Stickstoffoxydul, welches bei —87°,9 kocht und bei —100° erstarrt, gestattet durch sein Verdampfen eine Temperaturerniedrigung von —115° C. Verschiedene niedrig siedende Flüssigkeiten finden praktische Anwendung zur künstlichen Eiserzeugung.

§. 48. Ebenso wie die latente Wärme des flüssigen Wassers beim Gefrieren wieder frei wird, so verliert auch diejenige der Wasserdämpfe ihre gebundene Form, wenn dieselben in den flüssigen Zustand zurückkehren. Wir überzeugen uns hiervon durch die erwärmende Kraft der Dämpfe, welche dem zu ihrer Bildung erforderlichen Wärmeverbrauch genau entspricht. Wenn auch bei der Verdichtung von Wasserdämpfen durch Berührung mit kalten Gegenständen keine Erhöhung der Temperatur über ihre eigene möglich ist, so können sie doch andere Stoffe bis zu ihrem eigenen Temperaturgrade erwärmen. Leiten wir die Dämpfe aus kochendem Wasser in Wasser von 0°, so erhöht sich die Temperatur des letzteren mit der darin stattfindenden Verdichtung von Dämpfen, welche, wenn wir den Versuch in einem gläsernen Gefäße veranstalten, als ein mit eigenthümlichem Stoßgeräusche verbundenes Zusammenfallen und Verschwinden der in das Wasser eintretenden Dampfblasen erscheint. Die Temperatur des Wassers zeigt sich auf 100°, also bis zu derjenigen des Dampfes oder bis zum Siedepunkt erhöht, sobald die Gewichtsmenge des verdichteten Dampfes sich zu dem ursprünglichen Gewichte des eiskalten Wassers verhält wie 1 : 5,4. Dies Verhältniß würde jedoch nur dann zutreffen, wenn alle von außen hinzukommenden störenden Einwirkungen, nämlich die Mittheilung eines Theiles der Wärme an die Gefäßwandungen und an die Luft, und besonders die partielle Verdampfung des sich erwärmenden Wassers, ausgeschlossen werden könnten. Durch Vermischen kochenden Wassers mit eiskaltem läßt sich immer nur

die dem arithmetischen Mittel entsprechende Temperatur erreichen: 1 Theil Wasser von 100° und 5,4 Wasser von 0° gemischt geben 6,4 Gewichtstheile Wasser von 15°,625 C. — Da das Wasser in Dampfform sich durch Röhrenleitungen sehr leicht vom Erhitzungsherde aus nach andern Orten hin übertragen läßt, so dient der Wasserdampf als ein ausgezeichnetes Hülfsmittel der Mittheilung von Wärme, und findet daher eine sehr vielseitige Anwendung zu Heizungszwecken der mannigfaltigsten Art, zum Garkochen von Kartoffeln, zu Trocknungen und Abdampfungen, zu Destillationen u. s. w. Eine besondere Bedeutung gewinnt er für solche technische Zwecke noch dadurch, daß je nach der Spannung, welche man ihm giebt, seine Temperatur, also auch der andern Körpern mitgetheilte Wärmegrad, genau normirt ist. — Die Quantitäten kalten Wassers, welche bei der Destillation wässeriger Flüssigkeiten dazu dienen, die durch den Condensationsapparat hindurchgehenden Dämpfe für einen bestimmten Temperaturgrad zu verdichten, ergeben sich aus einer einfachen Berechnung. Hat z. B. das Kühlwasser in der Umgebung des Schlangenrohres oder sonstig gestalteten Refrigerators die Temperatur von + 10° C. und treten die Dämpfe mit einer Temperatur von + 100° C. ein, so sind auf jedes Pfund Dampf, welcher sich zu Wasser von + 20° verdichten soll, 54 Pfund jenes Kühlwassers erforderlich; denn 1 Pfund Dampf erwärmt 540 Pfund Wasser um 1° C., also $^1/_{10}$ dieser Menge um 10°. Bei Untersuchungen, wo es auf möglichst genaue Erwägung aller concurrirenden Verhältnisse dieser Art ankommt, sind noch manche besondere Umstände, namentlich die specifische Wärme der Geräthschaftsmaterialien, mit in Rechnung zu bringen.

Sind in der freien Luft Bedingungen der Wärmeentziehung wirksam, so daß ein der stattfindenden Temperaturerniedrigung entsprechender Theil des vorhandenen Wasserdampfes sich verdichtet, so kann die hierbei frei werdende Wärme zwar keine Erhöhung der Temperatur verursachen, sie wirkt aber in entsprechendem Grade derjenigen Abkühlung der Luft entgegen, welche ohne die Gegenwart des Wasserdampfes unter den obwaltenden Umständen eingetreten sein würde. Ebenso hemmt die Verdichtung von Wasserdampf an festen Oberflächen, also die Thaubildung und noch mehr die Bereifung (bei letzterer wird außer der latenten Wärme des Dampfes auch diejenige des flüssigen Wassers frei) den erkaltenden Effect der nächtlichen Ausstrahlung. Ueberhaupt erscheint uns die Bildung jeder Art von wässerigen Niederschlägen in der Atmosphäre als ein bedeutungsvolles Gegengewicht gegen Abkühlungsextreme der ganzen Erdoberfläche und an allen einzelnen Punkten derselben. — Blicken wir bei dieser Gelegenheit noch einmal zurück auf die gesammten Beziehungen des Wassers zur Wärme, so erscheint es uns als das mächtige Schwungrad, welches dem Walten dieser Kraft in der Natur allenthalben einen gemäßigteren Gang verleiht, und zugleich als ein immer thätiger Gehülfe der Atmosphäre in ihrem Geschäfte der Uebertragung der Wärme von einem Orte der Erde zum andern.

§. 49. Zum Schlusse dieses Kapitels gedenken wir noch des Einflusses, welchen die Gegenwart fester in dem Wasser gelöster Stoffe auf

die Beschränkung der Tension der Dämpfe, mithin auch auf Erhöhung des Siedepunktes ausübt. Er läßt sich auf eine ähnliche Adhäsionswirkung zurückführen, wie derjenige, worauf die Hygroscopicität beruht; der Unterschied liegt nur darin, daß bei der Auflösung die Molekularanziehung des Wassers zu den Theilchen der festen Substanz letztere nöthigt, die zum Flüssigwerden erforderliche Wärme zu binden. Auch bei Flüssigkeiten, welche sich gegenseitig lösen, z. B. Alkohol und Wasser, liegt der Kochpunkt des Gemisches höher als derjenige des Gemengtheils, dessen Siedepunkt der geringere ist.

Folgende Tabelle enthält die Versuchsresultate Legrand's über die Siedepunkte der concentrirten wässerigen Lösungen einer Anzahl Salze:

Name des Salzes	Siedepunkt °C.	Gewichtsmenge des Salzes, welche sich in 100 Theilen Wasser löst	Gewichtsprocente des Salzes in der kochenden concentrirten Lösung
Chlorsaures Kalium	104,2	61,5	38,08
Chlorbaryum	104,4	60,1	37,54
Kohlensaures Natrium . . .	104,6	48,5	32,66
Phosphorsaures Natrium . .	106,5	113,2	53,10
Chlorkalium	108,3	59,1	37,15
Chlornatrium	108,4	41,2	29,18
Chlorammonium	114,2	88,9	47,06
Neutrales weinsteinsaures Kalium	114,67	269,2	72,94
Salpetersaures Kalium . . .	115,9	335,1	77,01
Chlorstrontium	117,6	117,5	54,02
Salpetersaures Natrium . . .	121,0	224,8	69,21
Essigsaures Natrium	124,37	209,0	67,64
Kohlensaures Kalium	133,0	205,0	67,21
Salpetersaures Calcium . . .	151,0	362,0	78,36
Essigsaures Kalium	169,0	798,2	89,12
Chlorcalcium	179,5	325,0	76,47

Der aus solchen siedenden Lösungen entweichende Dampf hat, wie von Rudberg nachgewiesen ist, genau die Temperatur desjenigen Dampfes, welcher unter gleichem Drucke sich aus reinem Wasser entwickelt, wenn auch die Temperatur der siedenden Salzlösung diejenige des siedenden Wassers weit übersteigt. Die höhere und zugleich constante Temperatur des Siedepunktes concentrirter Salzlösungen dient uns für manche chemischen Versuche als werthvolles Hülfsmittel, um andere Stoffe der andauernden und gleichmäßigen Einwirkung einer Temperatur, welche um eine gewisse Anzahl Grade höher ist als der Siedepunkt des reinen Wassers, zu unterwerfen. Alle Salze lassen sich bei derjenigen Temperatur, bei welcher ihre gesättigte Lösung siedet, vollständig austrocknen.

Die chemischen Eigenschaften des Wassers.

§. 50. Die oben angegebene Zusammensetzung des Wassers ergiebt sich schon aus dem beim Wasserstoff besprochenen Verhältniß,

nach welchem es bei der Zersetzung durch den galvanischen Strom in seine Elementarbestandtheile zerfällt, und hiermit genau übereinstimmend umgekehrt sich 2 Volumina Wasserstoff- und 1 Volum Sauerstoffgas mit einander verbinden. Die aus diesem Verhältnisse und aus dem specifischen Gewichte der beiden Gase berechnete gewichtsprocentische Zusammensetzung des Wassers findet ihre weitere Bestätigung durch anderweitige noch leichter ausführbare Versuche, bei welchen nämlich die Gewichtsmenge einer durch Reducirung eines Oxydes mittelst Wasserstoffgas neugebildeten Portion Wasser mit der dabei stattgefundenen Gewichtsverminderung des Oxyds, d. i. mit dem Gewichte des zur Bildung von Wasser verwendeten Sauerstoffs verglichen wird. Zu Versuchen dieser Art sind nur solche Oxyde anwendbar, welche nicht schon durch bloßes Erhitzen Sauerstoff abgeben, und sie eignen sich um so besser dazu, wenn bei dem anzuwendenden Hitzegrade weder das Oxyd, noch das daraus reducirte Metall schmilzt. Diesen Anforderungen entspricht u. A. das Kupferoxyd. Man wägt ein in der Mitte zu einer Kugel von etwa 2 bis $2^1/_2$ Centimeter erweitertes Glasrohr, füllt die Kugel nicht ganz zur Hälfte mit Kupferoxyd, erhitzt sie während ein Strom trockener Luft durch das Rohr geht, bis das Kupferoxyd alle hygroscopische Feuchtigkeit verloren hat, läßt sie, so daß dabei nur trockene Luft eintreten kann, erkalten, wägt sie darauf wieder, und erfährt dadurch das Gewicht des in der Kugel befindlichen Kupferoxyds. Das Kugelrohr wird nun nach der einen Seite mit einem Apparate, aus welchem sich reines und trockenes Wasserstoffgas entwickelt, nach der andern Seite mit einem gewogenen Chlorcalciumrohre in Verbindung gebracht, darauf die Kugel, während Wasserstoffgas hindurchgeht, bis zu schwachem Glühen erhitzt, und dies so lange fortgesetzt, bis das Kupferoxyd zersetzt ist, also der Sauerstoff desselben sich mit einer entsprechenden Menge von Wasserstoff zu Wasser verbunden hat. Das so gebildete Wasser geht dampfförmig in das Chlorcalciumrohr über, wird hier von dem Chlorcalcium gebunden, und verursacht eine seiner Quantität entsprechende Gewichtsvermehrung. Die nach beendigtem Versuche gefundene Gewichtsverminderung des Kupferoxydes rührt von dem Sauerstoff her, welcher von dem Kupfer auf den Wasserstoff übertragen ist. Da wir auf solche Weise seine Menge erfahren, so brauchen wir diese nur mit der Gewichtsquantität des neugebildeten Wassers zu vergleichen, um über dessen Zusammensetzung unterrichtet zu sein. Zugleich ergiebt sich durch diesen Versuch das Gewichtsverhältniß, wonach das Kupferoxyd zusammengesetzt ist. Sind alle Bedingungen der Erzielung genauester Versuchsresultate erfüllt, so müssen aus 100 Gewichtstheilen Kupferoxyd 79,850 metallisches Kupfer und 22,670 Wasser resultiren.

Die Zersetzbarkeit des Wassers durch den elektrischen Strom, ferner durch Affinitätswirkungen, welche seinen Sauerstoff in Anspruch nehmen, ist bereits beim Wasserstoff erwähnt. Auch bei anderweitigen chemischen Processen zeigt es sich vielfach als zur Zersetzung geneigte Verbindung. Im ausgedehntesten Grade ist dies der Fall, wenn es an der Bildung organischer Stoffe Antheil nimmt. Von unorganischen

Processen, bei welchen Wasser zersetzt wird, mögen hier vorläufig erwähnt sein: die durch das Sonnenlicht vermittelte Abscheidung von Sauerstoff aus Wasser, worin sich Chlor aufgelöst befindet, indem dieses sich mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure verbindet; ferner die Wirkung der Verbindungen von Phosphor mit Chlor, Brom und Jod auf Wasser, bei denen der Phosphor sich des Sauerstoffs, das Chlor, resp. Brom und Jod, sich des Wasserstoffs bemächtigt. Auch unter dem Einflusse einer bis zum starken Weißglühen gesteigerten Temperatur soll das Wasser sich in seine Elementarbestandtheile zerlegen. Daß das Affinitätsverhältniß des Wasserstoffs zum Sauerstoff durch den Temperaturgrad sehr modificirt sei, sehen wir u. A. an dem Verhalten des Wasserdampfes zum metallischen Eisen bei starker Rothglühhitze gegenüber der Reducirbarkeit von Eisenoxyd durch Wasserstoffgas bei schwacher Glühhitze. Im letzten Falle wird Wasser gebildet, indem metallisches Eisen entsteht. Beide müssen also in ihrem Entstehungsmomente mit einander in Berührung sein, ohne daß das Eisen wieder zersetzend auf das Wasser wirkt.

Die Verbindungen des Wassers mit andern Stoffen sind äußerst zahlreich. Besonders häufig begegnen wir Verbindungen des Wassers mit wasserfreien Säuren oder Basen (Anhydriden). In der Regel findet hierbei eine Umlagerung der Atome statt; so z. B. giebt die wasserfreie Schwefelsäure (Schwefelsäureanhydrid) mit Wasser die Verbindung $H_2\,O + SO_3 = H_2 . O_2 . SO_2 = SO_2\,(OH)^2$; Kaliumoxyd mit Wasser giebt: $H_2\,O + K_2\,O = 2\,(K.\,O.\,H.)$ Wie aus den Endgleichungen zu ersehen ist, nehmen wir nicht mehr Wasser als solches in der Verbindung an, sondern die einwerthige Gruppe OH. Man bezeichnet diese Gruppe, welche eben nur in Verbindungen vorkommt, mit dem Namen Hydroxyl, ihre Verbindungen als Hydroxyde, so daß wir also von Kaliumhydroxyd ꝛc. sprechen. Die ältere Chemie bezeichnete diese Verbindungen mit deu Namen Hydrate.

Sehr häufig verbinden sich die Hydroxyde mit mehreren Molekülen Wasser, und wenn dies dann in ihnen enthaltene Wasser die Krystallinität bedingt, heißt es Krystallwasser. Ein Beispiel hierfür bietet das unter dem Namen Soda bekannte kohlensaure Natrium; dasselbe enthält 10 Moleküle Krystallwasser. An der Luft verliert dies Salz den größten Theil seines Krystallwassers, in der Hitze alles (es verwittert). Werden derartige Salze nach dem Entwässern wieder in Wasser gelöst, so scheidet sich beim Abdampfen und Erkalten der Lösung wieder das wasserhaltige Salz aus.

2. Das Wasserstoffsuperoxyd.

Zeichen = $H_2\,O_2$ = H. O. O. H: besteht in 100 Gewichtstheilen aus 94,118 Sauerstoff und 5,882 Wasserstoff.

§. 51. Diese merkwürdige Verbindung, welche noch einmal so viel Sauerstoff als das Wasser enthält, wurde 1818 von Thénard entdeckt und oxydirtes Wasser genannt. Die Darstellung dieser Verbindung

beruht darauf, daß Baryumsuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs unter gewissen Umständen auf Wasser zu übertragen geneigt ist. Man stellt es am leichtesten dar, indem man Kohlensäure in Wasser leitet und unter fortwährendem Umrühren (wobei für genügende Abkühlung zu sorgen ist) in kleinen Portionen fein geriebenes Baryumsuperoxyd einträgt. Durch Filtration wird die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen kohlensauren Baryum getrennt und durch Verdampfung unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure concentrirt. Eine weniger concentrirte Flüssigkeit, wie sie genügt, um die Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds zu studiren, kann man auch auf die Weise erhalten, daß man die vom kohlensauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit der Kälte aussetzt. Ein Theil des Wassers gefriert dabei, und die von dem Eise ablaufende Flüssigkeit enthält dann alles Wasserstoffsuperoxyd.

Die wässerige Lösung des Wasserstoffsuperoxydes läßt sich nicht über das spec. Gewicht von 1,453 hinaus concentriren. Je concentrirter sie ist, um so größere Neigung zeigt die Verbindung, sich in Wasser und freien Sauerstoff zu zersetzen. Diese Zersetzung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; mit Zunahme der Temperatur wird sie so gesteigert, daß das syrupdicke Gemisch, wenn es rasch auf 100° erhitzt wird, unter Explosionserscheinungen seinen Sauerstoff abgiebt. Gegenwart von Säuren macht die Verbindung beständiger, Alkalien vermindern die Beständigkeit. Höchst interessant ist die zersetzende Einwirkung verschiedener Metalle und Metalloxyde, auch einiger organischer Substanzen, auf das Wasserstoffsuperoxyd. Wirft man in eine wässerige Lösung desselben ein Stückchen Braunstein, so sieht man an dessen Oberfläche sogleich eine Entwickelung von Sauerstoffgas vor sich gehen; dabei erleidet das Mangansuperoxyd selbst nicht die geringste Veränderung, scheint also durch seinen bloßen Contact mit dem Wasserstoffsuperoxyde auf dieses die zersetzende chemische Action auszuüben. Läßt man einen Tropfen der bis zur Syrupsdicke concentrirten Verbindung auf pulverisirten Braunstein fallen, so findet eine bis zur Explosion gesteigerte und mit schwacher Feuererscheinung verbundene Zersetzung statt. Ebenso wie Mangansuperoxyd wirken Gold, Silber und Platin im feinvertheilten metallischen Zustande. Die Oxyde dieser Metalle bieten das interessante Verhalten dar, daß sie, indem sie auf das Wasserstoffsuperoxyd zersetzend einwirken, ihren eigenen Sauerstoff mit verlieren, wodurch, wenn dasselbe concentrirt ist, die Gasentwickelung bis zu einer noch stärkeren Detonation gesteigert wird, als sie bei der Einwirkung von Braunsteinpulver stattfindet. Blutkörperchen sowie eine Menge der verschiedenartigsten organischen Substanzen zersetzen das Wasserstoffsuperoxyd, oft sehr energisch. Gefärbte Verbindungen werden gebleicht, und so würde es sich, wenn seine Darstellung leichter und wohlfeiler wäre, als Bleichmittel empfehlen.

Zur Erkennung des Wasserstoffsuperoxydes benutzt man sein Verhalten gegen saures chromsaures Kalium. Fügt man zu einer Lösung dieses Salzes eine saure Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so färbt sich die Flüssigkeit tiefblau; durch Schütteln mit Aether wird sie entfärbt, während der Aether selbst sich blau färbt. Noch empfindlicher ist das

Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes zu stärkehaltiger Jodkaliumlösung. Setzt man einer solchen einige Tropfen Eisenvitriollösung zu, so findet bei Anwesenheit der geringsten Mengen von Wasserstoffsuperoxyd sofort Bildung von Jodstärke statt und in Folge dessen Blaufärbung.

Der Stickstoff (Nitrogenium).

Zeichen = N, Atomgewicht = 14.

§. 52. Von den Untersuchungen, welche in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts über Luftarten angestellt wurden, waren besonders diejenigen des Engländers Stephan Hales († 1761) bedeutungsvoll. Seine Einsicht in die Natur der einzelnen Gase blieb aber dadurch eine unvollkommene, daß er die besonderen Eigenschaften derselben von verunreinigenden Beimengungen herleitete. So deutete er die Veränderung, welche atmosphärische Luft in einem abgeschlossenen Raume durch darin athmende Thiere oder durch einen brennenden Körper erleidet, nur als auf Verunreinigung mit schädlichen Dämpfen aus dem Thierkörper, resp. der Flamme beruhend. Rutherford wies aber 1772 nach, daß nach Beseitigung der Athmungs- resp. Verbrennungsprodukte der Rückstand dennoch zur Unterhaltung des Athmens und Brennens untauglich sei, daß die Luft also ursprünglich einen besonderen Bestandtheil enthalte, welcher das thierische Leben und den Verbrennungsproceß nicht zu unterhalten im Stande sei. Schärfer pointirt wurde diese Entdeckung des Stickstoffs erst 1775 durch Lavoisier, nachdem kurz zuvor der Sauerstoff entdeckt war. Das neuentdeckte Gas hieß zuerst mephitische Luft, Lavoisier nannte es 1787 Azot (von α privativum und ζωτικος, zum Leben dienend), wonach der deutsche Name Stickstoff gebildet ist. Um dieselbe Zeit fand der von Chaptal in Vorschlag gebrachte Name Nitrogène (lateinisch nitrogenium), d. i. Salpeter (nitrum) erzeugender Stoff, in Frankreich Eingang, da man erkannt hatte, daß die Salpetersäure Stickstoff enthält. Unter den auf den Stickstoff bezüglichen geschichtlichen Daten ist noch besonders das von Fourcroy und Berthollet (1791) erkannte Vorhandensein von Stickstoff als Bestandtheil der thierischen Substanzen zu nennen. Nachdem der Stickstoff lange Zeit als zusammengesetzter Körper gegolten hatte, und über seine elementare Natur noch bis 1820 wiederholt Zweifel erhoben waren, galt er seitdem allgemein unter den Chemikern als Element.

Ueber das Vorkommen des Stickstoffs haben wir zunächst seine Anwesenheit in der atmosphärischen Luft zu bemerken, welche ihn, und zwar im ungebundenen Zustande, als der Menge nach prävalirenden Gemengtheil, nämlich fast genau 79 Volum- oder 77 Gewichtsprocente enthält. Sodann ist er in allen freien und gelösten Gasgemischen enthalten, soweit das Bereich der Atmosphäre an der Erdoberfläche in den Boden, poröse Gesteine, das Meer und andere Gewässer eindringt. Ferner ist in allen Gasgemischen des thierischen und pflanzlichen

Körpers freier Stickstoff enthalten, welcher hauptsächlich aus der Atmosphäre stammt, zum geringeren Theile auch als Zersetzungsprodukt aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen fortgesetzt sich abscheidet. In chemisch gebundener Form macht der Stickstoff einen Bestandtheil des Ammoniaks und der Salpetersäure aus, von welcher, ebenso wie vom Ammoniak, sich allenthalben in der Luft, im Wasser und im Boden Spuren verfolgen lassen. Unter den organischen Substanzen des Thierkörpers enthalten die meisten, in der Pflanze viele, und namentlich diejenigen, welche zu den wichtigsten gehören, Stickstoff als Elementarbestandtheil.

Die **Darstellung des Stickstoffs** geschieht am einfachsten durch Abscheidung desselben aus der atmosphärischen Luft, indem man auf abgeschlossene, z. B. in Flaschen oder unter Glocken abgesperrte Quantitäten derselben Stoffe einwirken läßt, welche, indem sie sich mit dem Sauerstoff der Luft und den geringen Beimengungen von Kohlensäure 2c. in derselben zu festen oder flüssigen Verbindungen chemisch vereinigen, das Stickstoffgas allein übrig lassen. Als Mittel für diesen Zweck eignet sich am besten eine Lösung von Pyrogallussäure in überschüssiger Kalilauge; die Absorption des Sauerstoffs beschleunigt man durch Schütteln der Flasche, in welcher das Gemisch sich befindet. Rasch und leicht ausführbar ist die Entfernung des Sauerstoffs aus einem abgeschlossenen Luftraume dadurch, daß man Phosphor darin verbrennen läßt und darauf das noch in der rückständigen Luft staubförmig vertheilte Verbrennungsproduct, die Phosphorsäure, von Wasser absorbiren läßt. Auch kann man atmosphärische Luft in langsamem Strome durch ein mit feinvertheiltem metallischem Kupfer oder Eisen gefülltes glühendes Glasrohr leiten. Schließen sich an das Glasrohr zwei U-förmige Röhren an, von denen die eine mit Kalilauge befeuchteten, die zweite mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält, so wird der Stickstoff zugleich von Kohlensäure und Wasserdampf befreit. — Zur Darstellung von Stickstoff können auch chemische Verbindungen desselben dienen, aus denen er abgeschieden wird. Es eignet sich dazu besonders das Ammoniak, dasselbe besteht aus Stickstoff und Wasserstoff, welche darin in dem durch die Formel NH_3 ausgedrückten Verhältnisse mit einander verbunden sind. Leitet man Chlor in wässeriges Ammoniak, so verbindet es sich mit dem Wasserstoff desselben und macht den Stickstoff frei, während die entstandene Chlorwasserstoffsäure an unzersetztes Ammoniak tritt und damit Salmiak oder Chlorammonium (NH_4Cl) bildet, welches in dem vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt. Die Ausscheidung des Stickstoffs in Form unzähliger Bläschen verursacht die Erscheinung des Perlens und Aufschäumens der Flüssigkeit. Ist das wässerige Ammoniak sehr concentrirt und etwas erwärmt, so zeigt sich beim Eintreten jeder Blase von Chlorgas Feuererscheinung und Detonation. Der Versuch wird gefahrvoll, wenn nicht bis zur Beendigung desselben überschüssiges Ammoniak vorhanden ist, da durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak sich der zu heftigster Explosion disponirte Chlorstickstoff bildet. Durch gleichzeitiges Vorhandensein von Aetzkali, Aetznatron oder Kalk in dem Gemische wird

der Gefahr vorgebeugt, der Proceß ist aber dann in seinen einzelnen Vorgängen etwas complicirter. — Auch durch Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf Salmiak oder andere Ammonsalze in alkalischer wässeriger Lösung wird der Stickstoff des Ammoniaks frei gemacht. Dies Verfahren ist schon zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks in Düngern u. s. w. empfohlen worden. — Ein interessanter, in mehrfacher Beziehung belehrender Versuch der Darstellung von Stickstoff gründet sich auf die Umsetzung der Bestandtheile des salpetrigsauren Ammoniums beim Erhitzen dieses Salzes, oder auch schon einer wässerigen Lösung desselben, welche z. B. in einem wässerigen Gemische von Salmiak mit salpetrigsaurem Kalium oder Natrium enthalten ist. Das salpetrigsaure Ammonium zerfällt dabei in Stickstoff und Wasser nach der Gleichung:

$$N\,O_2 . N\,H_4 = 2\,(H_2\,O) \text{ und } 2\,N.$$

Eigenschaften des Stickstoffs.

§. 53. Im freien Zustande ist der Stickstoff ein farb-, geruch- und geschmacklos erscheinendes Gas, welches wir bis jetzt als incoërcibel kennen, da es bei Versuchen, welche Natterer damit anstellte, ebenso wie Sauerstoff und Wasserstoff selbst unter einem Drucke von 3000 Atmosphären noch nicht zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet wurde. Durch diese Versuche wurde zugleich festgestellt, daß jene 3 Gase und das gleichfalls incoërcibel befundene Kohlenoxydgas in der Verminderung des Volumens nach Maßgabe des darauf wirkenden Druckes nur bis zu ungefähr 100 Atmosphären Druck dem Mariotte'schen Gesetze folgen, wonach bei permanenten Gasen Volumen und Druck genau im umgekehrten Verhältniß stehen sollen; es zeigte sich vielmehr die Volumsverminderung weit geringer als dem zunehmenden Drucke entsprechend. Unter einem Drucke von 500 Atmosphären war das Volum des Stickstoffgases nicht auf $^1/_{500}$, sondern nur auf $^1/_{381}$, Wasserstoffgas $^1/_{396}$, Sauerstoffgas $^1/_{439}$, Kohlenoxydgas $^1/_{412}$ vermindert; bei 1000 Atmosphären betrug das Volum des Stickstoffgases nicht $^1/_{1000}$, sondern $^1/_{519}$, des Wasserstoffgases $^1/_{623}$, des Sauerstoffgases $^1/_{595}$; bei 2500 Atmosphären Stickstoff $^1/_{684}$, Wasserstoff $^1/_{977,5}$, Kohlenoxydgas $^1/_{708}$. Stickstoff widersteht also der Volumverminderung am stärksten.

Das specifische Gewicht des Stickstoffgases ist = 0,97134; es ist der leichtere von den beiden Hauptgemengtheilen der atmosphärischen Luft. 1000 Cubikcentimeter Stickstoffgas von 0° und bei 760 Millimeter Barometerstand wiegen 1,25658 Gramm.

Die Löslichkeit des Stickstoffs in Wasser ist, wie schon beim Sauerstoff bemerkt, geringer als diejenige des Sauerstoffs; 100 Raumtheile Wasser lösen bei + 6° 1,75, bei + 19° 1,41 Volumina Stickstoff.

Im Lichtbrechungsvermögen übertrifft der Stickstoff den Sauerstoff; setzen wir dasselbe für die atmosphärische Luft = 1, so ist es für Stickstoff = 1,020, für Sauerstoff = 0,924. — Wenn von der Farb-

losigkeit des Stickstoffgases ebenso wie des Sauerstoffgases die Rede ist, so bezieht sich dies auf das Verhalten dieser Gase in kleineren Dimensionen. Die atmosphärische Luft im Ganzen reflectirt das blaue Licht, wie es uns das blaue Himmelsgewölbe darbietet, wir können aber nicht bestimmen, ob diese in weiten Dimensionen wahrnehmbare Färbung den beiden Hauptgemengtheilen der Luft gemeinschaftlich oder nur einem derselben zukommt.

§. 54. Dem allgemeinen chemischen Charakter nach erscheint der Stickstoff als ein zwar überwiegend indifferenter, aber doch des Eingehens in mannigfache Verbindungsverhältnisse fähiger Körper. Seine Gegenwart neben andern Gasen ist nur an negativen Merkmalen zu erkennen. Wenn ein Gas, dessen Natur wir prüfen wollen, weder selbst brennbar ist, noch das Verbrennen anderer Körper unterhält, wenn es weder von Säuren noch von Basen verdichtet wird, überhaupt unter den gewöhnlichen Umständen keine Neigung zeigt, sich mit einem andern Stoffe zu verbinden, auch in Flüssigkeiten verhältnißmäßig wenig löslich ist, so halten wir es für Stickstoff. Nach derselben Voraussetzung bestimmen wir das Volumverhältniß des in einem Gasgemenge vorhandenen Stickstoffs, indem wir die übrigen Bestandtheile des Gemenges chemisch binden und durch geeignete Absorptionsmittel die Gase selbst oder die aus ihrer chemischen Umwandlung hervorgegangenen Produkte aus dem Gemische entfernen, bis das indifferente Stickstoffgas allein übrig geblieben ist.

Dieser chemisch inactive Charakter, durch welchen der Stickstoff sich auszeichnet, spricht sich auch aus in der geringen Beständigkeit seiner meisten Verbindungen. Die Wandelbarkeit derselben unter dem Einflusse zersetzender Kräfte ist bei vielen so groß, daß sie als Mittel zur Hervorbringung explosiver Wirkungen dienen, indem die den Stickstoff befreiende Zersetzung häufig schon durch Reibung, Erschütterung, geringe Erwärmung oder den schwächsten chemischen Anstoß hervorgerufen werden kann. Unter den stickstoffhaltigen organischen Verbindungen sind manche, nämlich die für den Lebensproceß so wichtigen eiweißartigen Stoffe in hohem Grade zur Selbstentmischung disponirt, und wirken durch diese als Erreger anderer chemischer Processe in den mit ihnen in Berührung kommenden organischen Substanzen. So gewinnen sie für den lebenden Körper nicht nur die Bedeutung von eigentlichen Organbestandtheilen, sondern zugleich von Regulatoren des den vitalen Vorgängen dienenden Stoffumsatzes; in organischen Stoffgemischen, welche außerhalb des Zusammenhangs mit dem lebenden Körper stehen, werden sie durch ihre eigene Zersetzung, oder wenigstens im Zusammenhange mit derselben, zu Gährungs-, Fäulniß- und Verwesungsfermenten.

Gegenüber der geringen Affinität, welche der Stickstoff gegen die meisten Elemente darbietet, sofern er der directen Vereinigung mit denselben widersteht, und aus seinen Verbindungen leicht wieder ausscheidet, zeigt er sich doch auch in manchen Fällen so fest und innig gebunden, daß gewaltsamere Zersetzungsmittel in Anwendung kommen müssen, um die Verbindung aufzuheben. Beispiele letzterer Art sind z. B. der

Phosphorstickstoff, der Borstickstoff und die stickstoffhaltige Titanverbindung, welche man wegen ihrer Beständigkeit lange Zeit für metallisches Titan gehalten hat.

Es ist wiederholt bezweifelt worden, ob freies Stickstoffgas überhaupt direct mit andern Elementen in Verbindung treten könne, oder ob nicht vielmehr alle vorhandenen Stickstoffverbindungen auf das ursprünglich vorhanden gewesene Ammoniak, welches also ein Urbestandtheil der Erde und die immer noch nicht versiegende Quelle neuer Stickstoffverbindungen wäre, zurückzuführen seien. Durch viele Versuche ist aber jetzt festgestellt, daß allerdings freier Stickstoff veranlaßt werden kann, sich unter gewissen Umständen mit andern Elementen zu verbinden. So kann z. B. durch den elektrischen Funken die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff bewirkt werden; kommt Stickstoff bei Weißglühhitze mit Kohle und kohlensaurem Kalium zusammen, so vereinigt er sich mit einem Theile des Kohlenstoffs zu Cyan; bei der Verdunstung des Wassers werden nach Schönbein's Untersuchungen stets, wenn auch nur geringe Mengen von salpetrigsaurem Ammonium gebildet u. s. w. Ueberhaupt läßt das allgemein verbreitete, aber doch der Menge nach nur beschränkte Vorkommen von Stickstoffverbindungen in der Natur voraussetzen, daß natürliche Bedingungen der Erzeugung solcher Verbindungen aus dem großen Vorrathe von Stickstoff in der Atmosphäre nur sparsam existiren. Ob wir überhaupt hoffen dürfen, den atmosphärischen Stickstoff durch künstliche Mittel von allgemeiner Anwendbarkeit chemisch bewältigen zu lernen, um ihn für landwirthschaftliche Zwecke dienstbar zu machen, läßt sich nach den bisherigen Erfahrungen nicht bemessen. Entdeckungen in dieser Richtung würden unbestreitbar der größte Dienst sein, welchen die wissenschaftliche Chemie der Landwirthschaft wohl überhaupt zu leisten im Stande wäre. Zunächst beschränkt sie sich darauf, das vorhandene Material von existirenden Stickstoffverbindungen herbeizuschaffen, conserviren und verwenden zu lehren.

§. 55. Gehen wir näher ein auf die **Bedeutung des Stickstoffes im Haushalte der Natur**, so richtet sich unsere Aufmerksamkeit zunächst auf die Betheiligung des atmosphärischen Stickstoffs an den wichtigsten in der Atmosphäre und durch ihre Vermittelung stattfindenden Vorgängen. Wir brauchen uns nur die Frage vorzulegen, welche Zustände an der Erdoberfläche eintreten würden, wenn der Stickstoff der Luft fehlte. Von allen uns bekannten Gasen giebt es keins, das ihn als chemisch inactives Verdünnungsmittel des Sauerstoffs ersetzen könnte. Bloßer Sauerstoff, und noch dazu von der Dichtigkeit der atmosphärischen Luft, würde alle oxydirbare Substanz bald aufgezehrt haben, und, vermöge seiner chemischen Action, namentlich auch den Bedingungen der Existenz der organischen Schöpfung nicht entsprechen. Denken wir uns den gegenwärtigen Bestand des Sauerstoffs allein in der Atmosphäre, letztere also bis auf 23 Procent ihrer jetzigen Dichtigkeit herabgesunken, so würde schon diese verminderte Dichtigkeit alle von der Luft abhängigen Zustände an der Erdoberfläche mechanisch alteriren; auch würde die Energie der Oxydationsprocesse in einer solchen Atmosphäre nicht auf

das normale Maß herabgestimmt sein, mindestens was die aus der Oxydation resultirende Temperatur betrifft. — Ueber das Vorkommen und die Bedeutung von Verbindungen des Stickstoffs in der Luft, im Wasser und Erdboden wird bei jeder einzelnen dieser Verbindungen das Nähere abgehandelt werden.

§. 56. In den Pflanzen findet sich der Stickstoff theils frei, theils macht derselbe einen wesentlichen Bestandtheil vieler die verbrennliche Substanz des Pflanzenkörpers constituirender organischer Verbindungen aus. Die Luft in den Hohlräumen der Pflanzen ist ein Gasgemisch, dessen Zusammensetzung häufig von derjenigen der atmosphärischen Luft nur wenig abweicht, oder sich nur durch ein Minus weniger Procente Sauerstoff und durch ein Plus von annähernd ebensoviel Kohlensäure auszeichnet; zuweilen besteht es fast nur aus Stickstoffgas. Auch in dem Zellsafte ist stets etwas Stickstoff neben verhältnißmäßig viel Kohlensäure und wechselnden Quantitäten Sauerstoffgas gelöst.

Die Frage, woher die Pflanzen den zur Hervorbringung ihrer stickstoffhaltigen organischen Verbindungen nöthigen Stickstoff nehmen, ist noch nicht genügend beantwortet worden, trotzdem die hierauf bezüglichen Forschungen bis heute hin die tüchtigsten Kräfte beschäftigt haben. Diese Frage schließt wieder eine andere ein, nämlich die, ob die Pflanzen im Stande sind, freien gasförmigen Stickstoff zu assimiliren. Würde dies letztere unbeschränkt der Fall sein, so wäre es durchaus unnöthig, den Pflanzen durch die Düngung Stickstoffverbindungen zuzuführen. Nun ist es aber als feststehende Thatsache anzunehmen, daß die Ernährung aller Pflanzen eine nur höchst unvollkommene bleibt, wenn ihnen, ohne daß sie an den übrigen zu ihrer Ernährung nöthigen Bestandtheilen Mangel leiden, keine anderen Stickstoffverbindungen zu Gebote stehen, als diejenigen, welche im Samen vorhanden sind. Die nach dieser Richtung hin besonders von Boussingault und Ville angestellten Untersuchungen ergaben theils ganz negative Resultate, theils ließen sie, besonders die von Ville, schließen, daß eine, wenn auch nur außerordentlich geringe Menge freien Stickstoffs von den Pflanzen assimilirt wurde. Als endgültig abgeschlossen ist aber die Frage bis jetzt nicht zu betrachten.

Fehlt den Pflanzen überhaupt das Vermögen, Stickstoffgas zu binden, so fällt von selbst die weitere Untersuchung darüber weg, welchen Unterschied in dieser Beziehung die verschiedenen Culturgewächse darbieten, ob also z. B. diejenigen, welchen wir vorzugsweise vor den übrigen das Vermögen, Nahrungsstoffe aus der Atmosphäre zu assimiliren, zuschreiben, in unserer Fruchtfolge die Bedeutung von Erzeugern und Vermehrern des einem Culturdistricte zukommenden Vorrathes an Stickstoffverbindungen haben. Wir müssen für die Erfahrungen in der landwirthschaftlichen Praxis über die von verschiedenen Culturgewächsen producirten ungleichen Mengen organischer und namentlich stickstoffhaltiger Substanz eine andere Erklärung aufsuchen, und uns zu diesem Behufe nach den anderweitigen Quellen, aus welchen die Pflanzen ihren Bedarf an Stickstoff schöpfen, umsehen.

§. 57. Eine von den genannten Quellen finden wir in der atmo-

sphärischen Luft, mithin auch in ihren wässerigen Niederschlägen, welche stets geringe Mengen von Stickstoffverbindungen in Form von Ammoniak und Salpetersäure enthalten, wobei zu bemerken ist, daß die Menge des Ammoniaks stets die der Salpetersäure weit übertrifft. Der Gehalt der Niederschläge an diesen beiden Stickstoffverbindungen ist ein sehr schwankender, und mögen einige Zahlen dies beweisen. Boussingault fand im Regenwasser, welches er am Liebfrauenberge im Elsaß an einem waldreichen Orte gesammelt hatte, durchschnittlich 0,6 Milligramm Ammoniak und 0,2 Milligramm Salpetersäure im Liter. Der Schnee und Hagel, noch mehr der Nebel ist im Allgemeinen reicher an beiden Verbindungen als das Regenwasser. In einem am 30. April 1858 zu Paris gesammelten Regenwasser fanden sich per Liter 2,16 Milligramm Ammoniak und 0,55 Salpetersäure, im Liter Wasser aus geschmolzenem Hagel zwar nur 2,08 Milligramm Ammoniak, aber 0,83 Milligramm Salpetersäure. Bei einzelnen Beobachtungen zeigte sich der Salpetersäuregehalt im Liter Schneewasser gesteigert bis auf 4 Milligramm. Den Nebel betreffend, so fand Boussingault in dem Wasser von einem solchen stammend, welcher vom 14. bis 16. November 1853 in einem Theile des Rheinthales lagerte, 50 Milligramm Ammoniak im Liter. Der Gehalt an Salpetersäure im Nebelwasser, welches im October, November und December am Liebfrauenberge gesammelt war, betrug 0,39 bis 1,83 Milligramm. Im Liter Thauwasser fand er während der Herbstmonate 1857 zwischen 0,05 und 0,68 Milligramm Salpetersäure. Unter den neuesten auf diesen Gegenstand bezüglichen Untersuchungen sind besonders die von Bretschneider zu Ida-Marienhütte in Schlesien angestellten zu nennen, die sich auf den Zeitraum von 7 Jahren (1865 bis 1872) erstrecken. Nach diesen Beobachtungen beträgt die in den Niederschlägen enthaltene Stickstoffmenge 7,6803 bis 14,1142 Kilo durchschnittlich 11,1219 Kilo pro Hektare. Diese durchschnittliche Stickstoffmenge entspricht dem Stickstoffgehalte in 597 Kilo Weizensamen, 738 Kilo Roggensamen, 597 Kilo Gerstensamen, 587 Kilo Hafersamen, 380 Kilo Rapssamen u. s. w. Es ist klar, daß die auf diese Weise dem Boden und dadurch den Culturgewächsen zugeführte Stickstoffmenge dem Bedürfnisse der Pflanzen bei weitem nicht genügt und daß es nothwendig ist, dem Boden noch auf andere Weise Stickstoffverbindungen zukommen zu lassen.

Die Summe des Stickstoffs der atmosphärischen Niederschläge und des zur Erzielung guter Ernten durchschnittlich verbrauchten Düngers ist immer kleiner als das Quantum an Stickstoff, welches bei erfolgreicher Wirthschaftsweise in den Ernteproducten enthalten ist. Die auf die eigene Düngerproduktion angewiesene Wirthschaft kann daher einen Theil der Ernteerzeugnisse oder der aus ihnen gewonnenen thierischen Produkte verkaufen, ohne daß ein Mangel des zur gleichmäßigen Fortführung der Wirthschaft nöthigen Capitals an Stickstoffverbindungen, welche dem Gute verbleiben, eintritt. Woher jenes Plus in dem Stickstoffgehalte der producirten Pflanzen kommt, hat bis jetzt nicht nachgewiesen werden

können, sofern wir Boussingault darin beistimmen, daß die Gewächse atmosphärischen Stickstoff nicht assimilren.

Dieses Plus von Stickstoff hat man zu finden geglaubt in dem unerwartet großen Gehalte an diesem Stoffe, welchen man in allen Ackererden, selbst im Untergrunde und in sterilen Bodengemischen fand, als man sie zuerst untersuchte. Dieser Gehalt beträgt in gewöhnlichen lehmigen und lehmig-sandigen Bodenarten von 2 bis 4 Procent Humusgehalt zwischen 0,1 und 0,15 Procent vom Gewicht der trocknen Erde, entsprechend ungefähr 6000 bis 9000 Kilo auf die Erdmasse einer Hektare Ackerfläche bis zur Tiefe von $^1/_4$ Meter. In sandigem Boden von geringer Fruchtbarkeit hat man 0,05 bis 0,09 im humusarmen Lehm aus dem Untergrunde bis 0,09, im sandigen Untergrunde 0,03, in verschiedenen Mergeln zwischen 0,005 und 0,1 Procent Stickstoff gefunden. Bei den der Düngung nicht bedürfenden, durch unerschöpfliche Fruchtbarkeit ausgezeichneten Bodenarten, z. B. dem russischen Tschernosem, steigt der Stickstoffgehalt bis zu 0,5 Procent und darüber. In einzelnen Moorerden fand Schulze 2 bis 3 Procent, in den meisten, wenigstens den humusreichen, zwischen 1 und 2 Procent. Ob nun aber diese Stickstoffmengen einem ursprünglichen Gehalte des Bodens an denselben zuzuschreiben sind, oder ob gewisse uns noch unbekannte Bedingungen existiren, durch welche ein Theil des atmosphärischen Stickstoffs in assimilirbare Form gebracht wird, das ist eine Frage, deren Lösung bisher noch nicht gelungen ist. Eine erwiesene Thatsache ist dagegen, daß bei der Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen ein Theil des Stickstoffs als solcher frei wird, und da die Natur bestrebt ist, überall das Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, sind wir zu der Annahme geführt, daß eine diesem dem allgemeinen Kreislaufe des Stoffes entzogenen äquivalente Menge Stickstoff durch meteorische u. a. Processe wieder in die gebundene Form übergeführt wird.

§. 58. Wenn die Erfahrung lehrt, daß die landwirthschaftliche Nutzung des Bodens mit Ausnahme der Fälle, wo letzterer durch unerschöpflichen Reichthum an pflanzennährenden Bestandtheilen ausgezeichnet ist, wiederholter Ergänzungen der durch die Pflanzenproduktion ihm entzogenen Stoffe durch Düngung verlangt, und wenn nun vergleichende Untersuchungen der Leistungsfähigkeit verschiedener Düngerarten nach Maßgabe ihrer chemischen Zusammensetzung zu der Ueberzeugung geführt haben, daß der Werth des Düngers von den darin enthaltenen Stickstoffverbindungen in überwiegendem Grade bedingt ist, so motivirt sich daraus die von Boussingault vorgeschlagene Werthsbestimmung der verschiedenen Düngerarten nach ihrem Stickstoffgehalte. Bei dieser Werthsbestimmung ist vorausgesetzt, daß der Dünger den Stickstoff in einer löslichen oder den Pflanzenwurzeln durch ihr Aufsaugungsvermögen zugänglichen Form theils schon enthalte, theils dieselbe bei der im Boden fortschreitenden Verwesung annehme, ferner daß die unorganischen Nahrungsstoffe, welche die Pflanze verlangt, in hinreichender Menge entweder schon im Boden enthalten sind, oder daß sie die Stickstoffverbindungen im Dünger gewissermaßen selbstverständlich begleiten.

Letztere Voraussetzung ist zutreffend für den in allen Beziehungen mit Recht als Normaldünger geltenden Stallmist und für alle sonstigen Düngerarten, welche vorzugsweise aus animalischen Auswurfsstoffen, oder aus einem Gemische thierischer und vegetabilischer Verwesungsprodukte, auch wohl aus letzteren allein bestehen. Entspricht dagegen ein stickstoffhaltiger Düngstoff in seinen anderweitigen Bestandtheilen nur einseitig dem Nahrungsbedürfniß der Culturgewächse, wie es z. B. beim Chilisalpeter und dem schwefelsauren Ammonium der Fall ist, so kann er wohl in einzelnen Fällen große Ernteerträge herbeiführen, sofern der Boden noch hinreichenden Vorrath an jenen sogenannten Pflanzennährstoffen hat; er wird aber auch ebenso gewiß da, wo letzteres nicht der Fall ist, die erwartete Wirkung versagen, und höchstens vorübergehend den Saaten das Ansehen gesteigerter Ueppigkeit geben. — Am meisten scheinen dem Boussingault'schen Principe der Düngerwerthsbestimmung die ausgezeichneten Erfolge von solchen Düngemitteln, welche gar keinen Stickstoff enthalten, oder in denen seine Menge zu gering ist, als daß sich daraus die beobachtete Wirkung herleiten läßt, zu widersprechen. Diese Fälle sind aber so zu deuten, daß der Stickstoffgehalt des Bodens vorübergehend oder für einzelne Glieder einer Fruchtfolge sich noch ausreichend erweist, wenn durch die stickstofffreien Düngstoffe dem Mangel an Bodenbestandtheilen, welche die Aufschließung gebundenen Stickstoffs bewirken, abgeholfen wird, oder wenn die betreffenden Gewächse nur mineralischer Nahrungsstoffe bedürfen, um sich die vorhandenen Vorräthe an assimilirbaren Stickstoffverbindungen aus dem Boden aneignen zu können. Die verschiedenen Kategorien der Culturgewächse verhalten sich in Bezug auf das Vermögen, dem Boden die in demselben enthaltenen Stickstoffverbindungen zu entziehen, sehr ungleich. Es liegt dies theils in der Art der Bewurzelung, namentlich ob die aufsaugenden Wurzeln mehr oder minder tief in den Boden eindringen, theils darin begründet, ob sie mehr auf die leichter löslichen Bodenbestandtheile angewiesen sind, oder ob sie die Kraft, womit die feinerdigen Gemengtheile des Bodens die an und für sich löslichen Pflanzennahrungsstoffe mechanisch festhalten, durch ihr Aufsaugungsvermögen zu überwinden im Stande sind. Durch diese Verschiedenheit ist hauptsächlich die richtige Stellung der einzelnen Culturgewächse in der Fruchtfolge bedingt. — Wir folgern aus solchen Betrachtungen, daß der Werth aller Düngungsmittel, welche nicht in Bezug auf ihre Zusammensetzung den universellen Charakter des Stallmistes haben, nur ein relativer nach Maßgabe der Bodenbeschaffenheit und der zu cultivirenden Gewächse wechselnder, und daher für jeden besonderen Fall durch besondere Düngungsversuche, denen stets die chemische Untersuchung des Düngers, unter Umständen auch die des Bodens, zur Seite stehen muß, zu bemessen sei. Bei der Wahl käuflicher Düngemittel werden wir immer am sichersten gehen, wenn wir diejenigen anwenden, welche in ihrem Stickstoffgehalte und zugleich in der Beschaffenheit und Menge der unverbrennlichen Bestandtheile dem Zusammensetzungsverhältnisse der Culturgewächse am nächsten kommen. Es ist deshalb der Preis eines Düngemittels nur nach seinem Gehalte

an assimilirbaren Pflanzennährstoffen zu bemessen, und aus der Menge derselben leicht zu berechnen, wenn für dieselben ein bestimmter Preis festgesetzt ist. Kostet also z. B. das Pfund Stickstoff 120 Pfennige, das Pfund Phosphorsäure 50, so würde ein Centner Dünger mit 10 Procent Stickstoff und ebensoviel löslicher Phosphorsäure einen wirklichen Werth von 17 Mark haben. Es ist deshalb beim Ankauf künstlicher Düngemittel durchaus nothwendig, sich von dem wirklichen Gehalte derselben an Pflanzennährstoffen zu überzeugen, und es ist daher Pflicht eines jedne Landwirthes, Proben der von ihm zu kaufenden Düngemittel an die eigens zu diesem Zwecke überall errichteten Dünger-Control-Stationen zur chemischen Untersuchung einzusenden. Bei anderer Gelegenheit werden wir übrigens hierauf noch wieder zurückkommen.

So sehr auch unter vielen wirthschaftlichen Verhältnissen der Ankauf von Dünger motivirt sein mag, so wird doch jeder intelligente Landwirth vor allen Dingen dafür zu sorgen haben, daß diejenigen Düngstoffe, welche die eigene Wirthschaft liefert, derselben möglichst unverkürzt und in der ihrer Wirksamkeit entsprechendsten Form zu Nutzen kommen, und daß die sonstigen Schätze, welche das Gutsareal aufgespeichert enthält, z. B. Moder, nutzbar gemacht werden. Wenn bei der Behandlung, Aufbewahrung und Verwendung des Stallmistes auch schon bei der Disponirung über den Viehstand, die Art der Fütterung und die zur Aufsammlung und Aufbewahrung der Excremente dienenden Hülfsmittel die Rücksicht für den Stickstoff in erster Reihe steht, so geht dies aus der richtigen Schätzung seines hohen Werthes und aus der Würdigung der Verluste hervor, welche der Dünger in seinem Stickstoffgehalte erleidet, wenn das Ammoniak sich daraus verflüchtigt, oder wenn dasselbe, ebenso wie der in Form von Salpetersäure darin enthältene Stickstoff, durch Auswaschung verloren geht.

Die wichtigsten Verbindungsformen des Stickstoffs, welche in der Luft, in den wässerigen atmosphärischen Niederschlägen, im Boden und Dünger vorkommen, sind Ammoniak und Salpetersäure, ersteres an Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, humusartige Säuren u. s. w., die Salpetersäure an Kali, Natron, Ammoniak, Kalkerde gebunden. Beide Formen können von den Gewächsen zur Bildung organischer Stickstoffverbindungen verwendet werden, und wenn auch der Düngungseffect der einen oder der anderen für gleiche Mengen Stickstpff nicht immer derselbe ist, so erklärt sich dies mehr aus äußeren zufälligen Verhältnissen, als aus einer von manchen Agriculturchemikern behaupteten, aber bis jetzt weder wissenschaftlich, noch durch praktische Erfahrungen constatirten ungleichen Assimilirbarkeit im Pflanzenorganismus. — Sind die Bedingungen zur Aufnahme von salpetersauren oder Ammonium-Salzen durch die Wurzeln (oder letzterer Salze auch durch die Blätter) vorhanden, und findet in der Pflanze selbst ein lebhafter Stoffumsatz statt, sind also z. B. die Salze kurz vor einem warmen Regen auf junge Saaten ausgestreut, so giebt sich an dem oft schon nach wenigen Tagen deutlich hervortretenden dunklen Grün der Blätter und dem sonstigen Ansehen der Pflanzen die große Schnelligkeit zu erkennen, womit der

Stickstoff zur Assimilirung gelangt. Es gelang Schulze durch Ausstreuen von Chilisalpeter oder schwefelsaurem Ammonium auf Getreidefeldern im Frühjahr bei günstiger Witterung jedesmal, indem die bestreuten Stellen die Form eines riesigen N hatten, die Bedeutung des Stickstoffs auf weite Entfernung hin ad oculos zu demonstriren, indem das N lange Zeit, zuweilen bis zur Ernte stark hervorleuchtete.

§. 59. Ueber die unzähligen, in landwirthschaftlichen Schriften publicirten Düngungsversuche mit stickstoffhaltigen Salzen, bei welchen der Stickstoff allein und nicht zugleich die übrigen Bestandtheile der Verbindung den Düngungseffect bedingen sollten, ebenso über die im Großen gemachten Erfahrungen von dem Düngungswerthe des Chilisalpeters und schwefelsauren Ammoniums kritisch zu berichten, würde uns hier von unserm eigentlichen Ziele zu weit abführen. Um aber die Art und Weise, in welcher derartige Versuche, sollen sie anders ihren Zweck erreichen, ausgeführt werden müssen, darzulegen, möge die Wiedergabe eines von Schulze 1847 zu Eldena angestellten Versuches gestattet sein.

Das Versuchsareal war einer von den damals in 10 Feldern*) bewirthschafteten Außenschlägen der Eldenaer Wirthschaft, ein Weizenfeld, welchem die umgebrochene Stoppel von zweijähriger Kleeweide als Düngung diente. Der Boden des Feldes ist ein lockerer mürber (sandiger) Lehm mit einem Untergrunde von ähnlicher mechanischer Beschaffenheit, soweit letztere nicht durch den größeren Humusgehalt der Ackererde bedingt ist. Die Zusammensetzung der oberen Bodenschicht, durch die mechanischen Trennungsmittel des Siebens und Schlämmens bestimmt, ergab in 100 Gewichtstheilen: 1,10 kleine Steine nebst 0,105 gröberen organischen Fasern (Stoppel- und Wurzelreste), 3,769 grandigen Sand nebst 0,153 organischen Fasern (feineren Stoppel- und Wurzelresten), 66,047 Streusand nebst 0,79 verbrennlicher Substanz, 17,257 Staubsand nebst 0,933 verbrennliche Substanz, 11,827 feinste abschlämmbare Theile. Die wasserhaltende Kraft der Erde (die von 100 Gewichtstheilen trockener Erde bei ständiger Durchnässung verschluckte Wasserquantität) war = 35,8 Procent. Durch chemische Untersuchung wurden gefunden: 1. Glühverlust der bei 110° C. getrockneten Erde = 3,905 Procent. 2. Humusgehalt, berechnet aus der bei der Verbrennung erhaltenen Kohlensäuremenge = 2,35 Procent. 3. Stickstoffgehalt = 0,13 Procent. 4. Wasserauszug: 1 Kilo Erde mit 2 Liter destillirten Wassers von gewöhnlicher Temperatur extrahirt, der Extract abgedampft gab 0,797 Gramm trockener Substanz (also 0,0797 Procent vom Gewichte der Erde), welche nach dem Glühen unter Luftzutritt 0,45 unverbrennlichen Rückstand hinterließ, also 0,34 (= 43,03 Procent) verbrennliche Bestandtheile enthielt. Die 0,45 Gramm Extractasche bestanden aus 0,09 Kieselerde, 0,13 phosphorsauren Erden, 0,11 kohlensaurer

---

*) 1. Hackfrüchte, gedüngt, 2. Sommergetreide, 3. Mäheklee, 4. Weide und Johannisbrache, 5. Winterung, 6. Brache, gedüngt, zum Theil mit Mengefutter, 7. Winterung, 8. Kleeweide, 9. Kleeweide und Johannisbrache, 10. Winterung.

Kalkerde, 0,041 Kali, 0,02 Natron, 0,059 Schwefelsäure und Chlor (beide nur aus dem Verluste bestimmt). Ein in Bezug auf die Bedeutung des Düngungsversuches wesentlicher Mangel bei der Analyse des Wasserauszuges der Erde war die Unterlassung eines genauen Eingehens auf die in demselben enthaltenen Mengen von Ammoniak und Salpetersäure, wozu es der Extrahirung einer Portion von mindestens 5 Kilo Erde bedurft hätte. Auch die Bestimmung des Stickstoffs der ganzen Erde war insofern unvollkommen, als daneben die Menge des in Form von Ammoniak darin enthaltenen Stickstoffs hätte besonders ermittelt werden müssen. 5. Säureauszug: 100 Gramm Erde wurden bei Luftzutritt geglüht, der Rückstand mit concentrirter wässeriger Salzsäure bis zu vollständiger Auflösung des Eisenoxydes gekocht, das Gemisch mit Wasser verdünnt, filtrirt, das Filtrat analysirt; es wurden darin gefunden: 0,263 Kalkerde, 0,210 Magnesia, 0,058 Kali, 0,047 Natron, 1,658 Eisenoxyd, 1,298 Thonerde, 0,034 Manganoxyd, 0,051 Schwefelsäure, 0,112 Phosphorsäure.

Eine dem Ansehen nach möglichst ebene und gleichartige Parthie des Ackers wurde in 24 kleinere Felder von je 18 Quadratruthen oder je $^1/_{10}$ Magdeburger Morgen getheilt, und diese Theile durch Furchen von einander getrennt. Die zu dem Versuche zunächst bestimmten Salze waren Chilisalpeter (salpetersaures Natrium) und Salmiak (Chlorammonium). Das erstere verlangte einen comparativen Versuch mit einem anderweitigen Natriumsalze, damit die etwaige Wirkung des Chilisalpeters nicht dem darin enthaltenen Natrium zugeschrieben werden konnte; die Wahl fiel auf schwefelsaures Natrium, als ein möglichst neutrales Salz, von welchem keine Nebenwirkungen außer den durch seine Bestandtheile unmittelbar bedingten zu erwarten waren. Der Salmiak verlangte daneben einen besondern Versuch mit einer anderweitigen Chlorverbindung; es wurde dazu Kochsalz gewählt. Es lag nahe, den ganzen Versuch noch durch einige andere der wichtigsten mineralischen Düngungsmittel, nämlich schwefelsäure- und phosphorsäurehaltige, zu ergänzen; erstere mit besonderer Rücksicht darauf, daß durch dieselben etwa die latenten Stickstoffverbindungen des Bodens hätten aufgeschlossen werden können. Der Versuch mit Phosphorsäure war zwar mit Bezug auf die stickstoffhaltigen Salze weniger unmittelbar als durch die Erwägung motivirt, daß in den animalischen und vegetabilischen Düngstoffen der Stickstoff stets von phosphorsauren Salzen begleitet ist, und auf diese bei der Werthschätzung des Düngers mit Recht ein großes Gewicht gelegt wird. Als schwefelsäurehaltige Mineralien dienten außer dem schon erwähnten schwefelsauren Natrium Gyps (schwefelsaurer Kalk) und freie Schwefelsäure; als phosphorsaure Verbindungen phosphorsaures Natrium und Knochenerde (weiß gebrannte Knochen) in ihrem gleichen Gewichte Schwefelsäure aufgelöst, letztere vor ihrer Anwendung mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt. Den einzelnen Düngstoffen wurden 3 Felder eingeräumt, um den Versuch auf die Wirkung verschiedener Mengen eines jeden, nämlich die einfache, doppelte und vierfache, auszudehnen. Rechnen wir die Stickstoffmenge in einer Mistdüngung, deren Wirkung auf 3 Jahre knapp ausreichen

soll, pro Magdeburger Morgen zu 30 Kilo (6 Fuder à 1000 Kilo Mist von 0,5 Procent Stickstoffgehalt), also auf jedes Jahr 10 Kilo Stickstoff, so müßte diese Menge in der zu einem Versuche bestimmten Quantität Chilisalpeter, resp. Salmiak, enthalten sein. Nun enthalten 50 Kilo reinen Chilisalpeters 8,235 Kilo Stickstoff; in 50 Kilo Salmiak dagegen sind 13,084 Stickstoff. Um 10 Kilo Stickstoff in den Boden zu bringen, würden also von Chilisalpeter beinahe 60¾ Kilo, von Salmiak fast 38¼ Kilo erforderlich sein. Hiernach motivirten sich die für den Versuch bestimmten Quantitäten des Chilisalpeters von resp. 25,50 und 100 Kilo, von Salmiak (abgerundet) resp. 16, 32 und 64 Kilo. Die von den übrigen Stoffen angewandten Mengen sind in der das Versuchsresultat darstellenden Tabelle besonders angegeben. Zur gleichmäßigen Aufbringung der einzelnen Düngstoffe wurden die festen Salze in pulverisirter Form mit ihrem mehrfachen Volum Erde gemengt, die Schwefelsäure zuerst mit ihrem 10fachen Gewichte Wasser verdünnt, und darauf mit so viel kalkfreiem Sande gemengt, daß dieser schwach angefeuchtet erschien und so ausgestreut werden konnte. In gleicher Weise wurde mit dem Gemische von Schwefelsäure und Knochenerde verfahren. Das Aufbringen der so präparirten Düngstoffe geschah an einem warmen Frühlingstage (den 17. Mai) bei einem Zustande der Luft,, welcher alsbaldigen Regen erwarten ließ. Dieser trat auch unmittelbar darauf ein und begünstigte die schnelle Auflösung der Stoffe. Schon am fünften Tage darauf fing die Wirkung des Salpeters und des Salmiaks an sichtbar zu werden durch die eintretende dunkelgrüne Färbung der mit den größeren Mengen dieser Salze gedüngten Stellen der Saat, und nach und nach überholten diese Stellen die benachbarten auch in der Höhe, überhaupt in dem Ausdrucke des üppigeren Wuchses. Die Abtheilungen mit den übrigen Düngstoffen zeigten sich während des ganzen Verlaufs der Vegetation weder unter einander noch von den ungedüngten Theilen des Feldes verschieden. Die Salmiakabtheilungen hielten mit den Feldern, auf welche die entsprechenden Mengen Chilisalpeter gekommen waren, lange Zeit gleichen Schritt, bis nach vollendeter Blüthe Neigung zum Lagern des Weizens eintrat, und dieses auf den Stellen, welche die größeren Portionen Salpeter resp. Salmiak bekommen hatten, einen solchen Grad erreichte, daß eine weitere Vergleichung des Wuchses nicht möglich war. Die Einerntung des reifen Korns, der Ausdrusch, die Sonderung von Stroh, Körnern und Kaff und die Abwägung geschah durch Herrn Borries mit größter Vorsicht und Sorgfalt. Nachstehende Tabelle weist die Resultate auf, und zwar die direct gefundenen Zahlen mit 10 multiplicirt, also gleich für den Magdeburger Morgen berechnet.

Resultat der im Sommer 1847 angestellten Kopfdüngungsversuche mit Weizen:

Düngungsmittel	Quantum des Düngers pro Morgen Pfund	Ertrag an Stroh pro Morgen Pfund	Stroh-Ertrag pro Morgen als Durchschnitt der je 3 Versuche Pfund	Ertrag an Kaff pro Morgen Pfund	Kaff-Ertrag pro Morgen als Durchschnitt der je 3 Versuche Pfund	Ertrag an Korn pro Morgen Pfund	Korn-Ertrag pro Morgen als Durchschnitt der je 3 Versuche Pfund
Chilisalpeter	200 100 50	1952 4320 3250	3174	174 284 227	228	748 2018 1620	1462
Salmiak	128 64 32	6600 3420 2760	4260	205 190 180	192	2985 1395 1680	2020
schwefelsaures Natrium (krystallisirt)	200 100 50	2643 2785 2709	2712	200 235 216	217	1518 1241 1478	1412
Kochsalz	80 40 20	2577 2870 2832	2759	227 235 227	230	1250 1515 1430	1398
Gyps	100 50 25	2615 2937 2482	2678	208 227 174	203	1298 1364 1573	1412
phosphorsaures Natrium (krystallisirt)	60 30 15	2660 2180 1540	2127	180 150 160	163	1335 1040 785	1053
Knochenerde mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure	60 30 15	2624 3041 2672	2779	208 227 227	220	1430 1582 1230	1414
Schwefelsäure	30 15 7½	2350 2966 2653	2665	170 265 227	221	1127 1492 1402	1340

§. 60. In den Gasen des thierischen Körpers finden wir überall Stickstoff theils als Bestandtheil der Luft, sofern diese an der Bildung der Gasgemenge Antheil nahm, theils als Zersetzungsproduct der stickstoffhaltigen organischen Stoffe des Thierkörpers. Valentin fand die Magengase alter, aber kräftiger, mit Heu und Hafer, resp. nur mit Hafer gefütterter Pferde zusammengesetzt in 100 Raumtheilen aus 44,35 resp. 55,64 Kohlensäure, 0,90 leichtem Kohlenwasserstoff, 2,7 resp. 4,92

Schwefelwasserstoff, 0,66 resp. 12,29 Wasserstoff, 7,16 resp. 0,77 Sauerstoff, 44,23 resp. 25,58 Stickstoff. Im Dünndarm ist meistens weniger Luft als im Dickdarm enthalten. Das Gas aus dem oberen Theile von dem Dünndarm des mit Hafer und Heu gefütterten Pferdes enthielt 18,83 Kohlensäure, 0,45 Grubengas, 1,61 Schwefelwasserstoff, 5,76 Sauerstoff, 73,35 Stickstoff. Das Blinddarmgas desselben Pferdes bestand aus 77,7 Kohlensäure, 10,23 Stickstoff, 4,67 Wasserstoff, 4,09 Grubengas, 2,09 Schwefelwasserstoff, 1,29 Ammoniak; das Mastdarmgas aus 47,94 Kohlensäure, 24,39 Stickstoff, 13,82 Wasserstoff, 11,82 Grubengas, 0,54 Schwefelwasserstoff, 1,49 Ammoniak.

Ueber den Stickstoffgehalt der exspirirten Luft sind die Angaben noch sehr schwankend, so daß das aus den früheren Beobachtungen geschöpfte Resultat, wonach die exspirirte Luft mehr Stickstoff enthalten sollte als die eingeathmete, als noch nicht erwiesen anzusehen ist. Für unsere Kenntniß von der Menge und Zusammensetzung der im Blute aufgelöst enthaltenen Gase sind am belehrendsten die unter Bunsen's Leitung von L. Meyer angestellten Versuche, wonach 100 Raumtheile arteriellen Blutes 20,88 Volumina eines Gasgemisches von 12,43 Sauerstoff, 2,83 Stickstoff und 5,62 (freie) Kohlensäure, bei einem andern Versuche 28,24 Volumina eines Gasgemisches von 18,42 Sauerstoff, 4,55 Stickstoff und 5,28 Kohlensäure gelöst enthielten. Während in dem venösen Blute die Menge der aufgelösten Kohlensäure diejenige des Sauerstoffs in dem Verhältnisse von 71,6 zu 15,3 überwiegt, also in dieser Beziehung ein umgekehrtes Verhältniß wie bei dem arteriellen Blute stattfindet, zeigt sich in dem Stickstoffgehalte des Gasgemisches bei beiderlei Blut kein wesentlicher Unterschied; die Menge desselben beträgt nach Magnus 13 bis 14,5 Procent des Gasgemisches.

Der Stickstoff macht einen wesentlichen Elementarbestandtheil der Organsubstanzen des Thierkörpers und der in den Metamorphosenkreis derselben gehörigen Stoffe aus, welche jenen als Bildungsmaterial dienen und aus ihrer chemischen Umsetzung bei den vitalen Processen hervorgehen. Das procentische Verhältniß des Stickstoffs zu den übrigen Elementarbestandtheilen des Thierkörpers wird hauptsächlich durch die wechselnden Mengen (stickstofffreien) Fettes modificirt. Für die Zusammensetzung der wichtigsten stickstoffhaltigen Bestandtheile des Thierkörpers ist hauptsächlich maßgebend die fettfreie Muskelsubstanz, welche mit Einschluß des Bindegewebes im trockenen Zustande besteht aus 50,01 Procent Kohlenstoff, 6,57 Wasserstoff, 15,07 Stickstoff, 21,43 Sauerstoff, 1,06 Schwefel und 5,86 Mineralsubstanz. Bidder und Schmidt untersuchten einen jungen Kater, der 1505 Gramm wog und fanden dabei folgende Zahlen: Die Trockensubstanz betrug 32,039 Procent; es enthielten 1000 Gewichtstheile des Thieres 679,61 Wasser, 148,92 Kohlenstoff, 20,19 Wasserstoff, 35,45 Stickstoff, 54,78 Sauerstoff, 2,43 Schwefel, 1,88 Natrium, 1,51 Chlor, 51,02 phosphorsaure Erden nebst etwa 0,4 Eisen und 4,41 andere Salze mit 2,12 Phosphorsäure.

Nachstehende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der elementaren Zusammensetzung der wichtigsten Thierstoffe, so daß daraus der Stickstoff-

gehalt derselben und sein Verhältniß zu den übrigen Elementarbestandtheilen zu ersehen ist:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefel
Bluteiweiß	53,0	7,1	22,7	15,6	1,3
Eiereiweiß	53,4	7,0	22,3	15,7	1,6
Blutfaserstoff . . .	52,5	6,9	24,0	15,5	1,1
Muskelfaserstoff . . .	54,8	7,3	20,6	16,2	1,1
Käsestoff	53,5	7,1	22,6	15,6	1,0
Leimgewebe	49,8	7,2	24,7	18,3	
Knorpelgewebe . . .	50,7	6,9	27,7	14,7	
Hornsubstanz (Haare &c.)	52,0	6,7	20,8	17,2	3,3
Chitin	46,4	6,4	41,2	6,0	
Cholsäure	67,1	9,3	20,6	3,0	
Taurocholsäure . . .	62,5	9,4	22,5	2,8	3,2
Taurin (Amidoisäthionsäure)	19,2	5,6	38,4	11,2	25,6
Glykokoll	32,0	6,7	42,6	18,7	
Leucin	55,0	9,9	24,4	10,7	
Tyrosin	59,7	6,1	26,5	7,7	
Kreatin	36,6	6,9	24,4	32,1	
Kreatinin	42,5	6,2	14,1	37,2	
Sarkin (Hypoxanthin) .	44,1	2,9	11,8	41,2	
Inosinsäure	32,8	3,8	48,1	15,3	
Harnstoff	20,0	6,7	26,6	46,7	
Harnsäure	35,7	2,4	28,6	33,3	
Hippursäure	60,7	5,0	26,5	7,8	
Allantoïn	30,4	3,8	30,4	35,4	
Cystin	29,8	5,8	26,4	11,6	26,4

Verbindungen des Stickstoffs.

§. 61. Der Stickstoff verhält sich in seinen Verbindungen sowohl drei- als fünfwerthig. Von seinen unorganischen Verbindungen sind es besonders diejenigen mit Sauerstoff und Wasserstoff, welche unser Interesse in Anspruch nehmen müssen. Von den letzteren ist es besonders das Ammoniak, welches sich ganz als Base verhält, und daher seine Stelle am besten bei der Besprechung dieser findet. Unter den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs begegnen wir einigen, die den Charakter von Säuren haben, und es dürfte daher, bevor wir zu ihrer näheren Beschreibung übergehen, ganz angemessen sein, einige Bemerkungen über Säuren im Allgemeinen vorauszuschicken.

Der Begriff von Säure oder saurem Stoffe ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und zwar als das Ursächliche im Geschmacke verschiedener, theils frischer, theils gegohrener Pflanzensäfte. Besondere Säuren unterschied man anfänglich nicht, sondern identificirte alles Saure mit dem Essig. Daher ist es zu erklären, daß sowohl im Griechischen wie im Lateinischen das Wort, „sauer“ nur das Adjectivwort für das Substantivum „Essig“ ist. Später, als durch die Araber noch andere

Flüssigkeiten bekannt geworden waren, welche nicht nur in dem sauren Geschmacke, sondern auch in anderen charakteristischen Eigenschaften dem Essig gleich kamen, mußte demgemäß der Begriff von Säure erweitert werden. Die Ansichten der spätern Chemiker über die Säuren und besonders über die Constitution ihrer als Salze bekannten Verbindungen sind nun, je nach den herrschenden Theorien, sehr verschieden gewesen. Eine ausführlichere Darstellung jedoch der geschichtlichen Entwickelung des Begriffs Säure und Salz würde uns für unsern Zweck zu weit führen, und es mag nur noch bemerkt sein, daß die Untersuchungen, welche zur richtigen Feststellung dieses Begriffes angestellt wurden, die wesentlichsten Förderungsmittel der wissenschaftlichen Chemie gewesen sind.

Nach dem heutigen Standpunkte der Chemie haben wir die Säuren anzusehen als wasserstoffhaltige Verbindungen, deren Wasserstoff durch äquivalente Mengen irgend eines Metalles ersetzt werden kann. Diese Ersetzung von Wasserstoff geschieht, wenn die Säuren mit Metallen oder den Verbindungen dieser mit Sauerstoff (Oxyden) oder Hydroxyl (Hydroxyden) zusammenkommen. Im ersteren Falle wird der Wasserstoff frei, während er sich in den andern beiden Fällen mit dem Sauerstoff des Oxyds oder dem Hydroxyl des Hydroxyds zu Wasser vereinigt. Einige Beispiele mögen dies klar machen.

SO_4H_2 Schwefelsäure	+	Zn Zink	=	SO_4Zn schwefelsaures Zink	+	2 H Wasserstoff
2 HCl Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure)	+	Ca O Calciumoxyd (Kalk)	=	$CaCl_2$ Chlorcalcium	+	H_2O Wasser
NO_3H Salpetersäure	+	K O H Kaliumhydroxyd	=	NO_3K salpetersaures Kalium	+	H_2O Wasser

Da, wie schon aus diesen Beispielen zu ersehen ist, der Wasserstoffgehalt eines Säuremoleküls verschieden ist (die Schwefelsäure enthält 2, die Salz- und Salpetersäure nur je 1 Atom), so theilt man die Säuren nach der Anzahl dieser durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome ein in einbasische, zweibasische, dreibasische, u. s. w.

Die Verbindungen, welche entstehen, wenn der Wasserstoff einer Säure durch ein Metall vertreten wird, haben den Namen Salze, und werden bei den betreffenden Metallen näher besprochen werden.

Als charakteristisches Kennzeichen für die in Wasser löslichen Säuren ist noch anzuführen, daß dieselben sauren Geschmack besitzen und blaues Lackmuspapier roth färben. Man bezeichnet diese Färbung als saure Reaction.

§. 61a. Das Vorkommen und die Bildung der Oxyde des Stickstoffs im Allgemeinen betreffend, so ist davon schon in den vorhergehenden Abschnitten die Rede gewesen, und verdient hier nur noch kurz berührt zu werden. Da diese Frage eine der wichtigsten für die Agriculturchemie ist, so ist es erklärlich, daß Versuche zu ihrer Lösung allseitig angestellt worden sind, ohne jedoch bis jetzt zu einem allgemein befriedigenden Resultate geführt zu haben. Die directe Oxydation des Stickstoffs wurde schon 1784 durch Cavendish nachgewiesen, welcher fand, daß beim

Hindurchschlagen elektrischer Funken durch ein abgesperrtes Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff geringe Mengen beider Gase zu Salpetersäure vereinigt werden. Man schloß hieraus mit Recht, daß auch durch die bei Gewittern stattfindenden elektrischen Entladungen gewisse Mengen von Salpetersäure gebildet werden. Eine Hauptquelle für den in der Luft enthaltenen gebundenen Stickstoff haben wir sehr wahrscheinlich in der Verdunstung von Wasser zu suchen, bei welcher sich, wie schon bemerkt, nach Schönbeins Untersuchungen stets geringe Mengen salpetrigsauren Ammoniums bilden. Sind diese Mengen an und für sich auch nur klein, so hören sie auf dies zu sein, wenn wir bedenken, wie viel Wasser täglich an der Luft verdunstet, und wie groß die Oberfläche des Erdbodens, der Pflanzen u. s. w. ist, an welcher diese Verdunstung sich vollzieht.

Wenn nun auch die Untersuchungen über die Bildung von Stickstoffverbindungen in der Natur noch lange nicht als abgeschlossen zu betrachten sind, so steht so viel fest, daß die Menge des auf diese Weise gebundenen Stickstoffs durchaus nicht ausreicht, dem Bedürfnisse der Pflanzen zu genügen, vielmehr haben wir die hauptsächlichste Stickstoffquelle immer den verwesenden organischen Substanzen zuzuschreiben, und, wo diese fehlen, müssen dem Boden künstlich Stickstoffverbindungen zugeführt werden, wenn derselbe gute Ernten liefern soll.

Die Salpetersäure.

$$NO_3H = NO_2 . OH.$$

§. 62. Die Nachrichten über das Bekanntsein freier Salpetersäure reichen nicht über die Mittheilungen des arabischen Chemikers Geber vom 8. Jahrhundert unserer Zeitrechnung zurück. Die dort gelehrte Bereitung derselben, welche sich auf trockene Destillation eines Gemisches von Salpeter mit Vitriol und Alaun gründet, war bei den abendländischen Chemikern mit geringen Modificationen bis zum 16. Jahrhundert im Gebrauche, um welche Zeit auch ihre Anwendung zur Scheidung des Goldes vom Silber (daher der Name Scheidewasser) bekannt wurde. Das Verdienst, zur Abscheidung der Salpetersäure aus dem Salpeter zuerst die Benutzung von Vitriol gelehrt zu haben, wird Glauber († 1668) zugeschrieben. An diese Bereitungsweise knüpft sich vom 18. Jahrhundert an die auf Abscheidung aus dem Salpeter bezügliche Bezeichnung, während der ältere Name meist Aqua fortis gewesen war. Von den Salzen der Salpetersäure ist der Kalisalpeter am längsten bekannt, und wurde als ein besonders von der Soda, welche bei den Alten als nitrum bezeichnet war, verschiedenes Salz auch erst im 8. Jahrhundert erkannt. Neben dem ursprünglichen Namen sal petrosum oder sal petrae, wovon die in Deutschland üblich gebliebene und danach auch auf die freie Säure übertragene Bezeichnung stammt, wurde später und zwar zuerst im 13. Jahrhundert die Bezeichnung sal nitri gebräuchlich. Seitdem die früher nitrum benannte Soda zu Ende des 16. Jahr-

hunderts zuerst unter dem Namen Natron aus dem Oriente nach Europa kam, fand das Wort nitrum als wissenschaftliche Benennung des Salpeters allgemeinen Eingang, und begründete zugleich die dauernd in Gebrauch gebliebene lateinische (auch französische und englische) Bezeichnung der Salpetersäure und ihrer Salze.

Das Vorkommen freier Salpetersäure in der Natur ist entweder ganz zu negiren, oder beschränkt sich auf etwaige minutiöseste und auch nur vorübergehend vorhandene Mengen derselben in der Atmosphäre, unmittelbar nachdem die Bedingungen ihrer Entstehung, besonders elektrische Entladungen, wirksam waren. Als Bestandtheil des Regenwassers fand sie zuerst Marggraf 1751, ohne jedoch den Nachweis zu liefern, ob sie darin frei oder an Ammoniak gebunden enthalten sei. Salpetersaure Salze, besonders das Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Calcium- und Magnesiumsalz gehören zu den über die ganze Erde verbreiteten, zuweilen reichlicher angehäuften, meist jedoch in nur geringer Menge vorhandenen Gemengtheilen des Bodens und anderer lockerer Erdgemische, poröser Gesteine und aller natürlichen Wässer (vergl. übrigens §. 57). Aus den gleich nachher näher zu erörternden Bedingungen der gewöhnlichen Entstehung salpetersaurer Salze ergiebt sich, daß ihr Vorkommen einmal in feuchten und warmen Klimaten, und dann an allen Herden der Verwesung stickstoffreicher organischer Körper, besonders da, wo atmosphärischer Sauerstoff auf ammoniakhaltige oder mit ammoniakalischen Dämpfen in Berührung kommende kalkige Erdgemische dauernd einwirkt, relativ reichlicher sei. Beim gewöhnlichen oder Kali-Salpeter und bei dem Natron- oder Chilisalpeter wird das besonders reiche Vorkommen derselben in einzelnen Ländern näher zu besprechen sein. Die Leichtlöslichkeit der salpetersauren Salze bedingt es, daß sie von da, wo sie sich bildeten, nach andern Orten hingelangen; das capillare Aufsteigen und die Verdunstung der wässerigen Lösung giebt häufig Veranlassung zu salpeterhaltigen Efflorescenzen. Im Brunnenwasser fand zuerst Marggraf (1761) zu Berlin, Cavendish (1767) zu London Salpeter. Wenn man im gewöhnlichen Leben von salpetrigem Wasser spricht, so ist diese Bezeichnung eine ganz verkehrte, es ist damit nur ein hartes, beim Kochen salzige Massen (kohlensaures und schwefelsaures Calcium u. s. w.) absetzendes Wasser gemeint. Ebenso ist in den bei weitem häufigeren Fällen die krystallinische Auswitterung aus feuchtem Mauerwerk und aus manchen Erdgemischen keineswegs Salpeter, sondern kohlensaures Natrium, und was man Salpeterfraß bei Gemäuer nennt, ist in der Regel nur eine durch den Kochsalzgehalt des Mörtels und der Steine bedingte fortgesetzte Bildung kohlensauren Natriums. Wirklicher Salpeter bildet sich und efflorescirt allerdings unter ähnlichen Umständen, jedoch nur da, wo das Mauerwerk resp. die Erdgemische von Urin, Mistjauche oder sonstigen ammoniakalischen Gemischen imprägnirt, davon infiltrirt, oder durch Vermittelung von Capillaritätswirkung geschwängert sind, oder von ammoniakhaltiger Luft dauernd durchdrungen worden; auch ist die Häufigkeit dieser dem Auge sich bemerklich machenden Salpeterbildung wesentlich von der Lufttemperatur abhängig, weshalb man in kälterem Klima,

selbst schon im nördlichen Deutschland, Salpeterefflorescenzen nur selten zu sehen Gelegenheit hat. Selbst der durch mikroskopische Pilzvegetation hervorgebrachte weißliche Anflug auf abgetrockneten Oberflächen humusartiger Erden gehört zu der Kategorie der durch Unkenntniß des Gegenstandes als Salpeter bezeichneten Erscheinungen.

Das Vorkommen salpetersaurer Salze im Ackerboden, ebenso ihre Bildung im Dünger, ist ein Gegenstand, der in neuerer Zeit gesteigerte Aufmerksamkeit auf sich gelenkt hat, und zwar von dem doppelten Gesichtspunkte aus: einmal im Zusammenhange mit der Frage, welche sich auf den Ursprung der für die Pflanzennahrung nöthigen Stickstoffverbindungen und ihrer sichersten Conservirung beziehen; sodann was die dem Ernährungsbedürfniß der Gewächse entsprechendste Verbindungsform des Stickstoffs betrifft. Da es niemals freie Salpetersäure, sondern nur Salze derselben sind, welche sich im Dünger und Boden bilden, so repräsentirt der in diese Verbindungsform umgesetzte Stickstoff eine Substanz, welche vor dem Ammoniak und kohlensaurem Ammonium voraus hat, daß sie nicht wie diese flüchtig, das dieselbe enthaltende Gemisch also vor dem durch Verflüchtigung bedingten Stickstoffverluste gesichert ist. Außer der Verflüchtigung ist aber das Ammoniak, gegenüber der an Basen gebundenen Salpetersäure, auch noch andern Einwirkungen unterworfen, durch welche es der Pflanzenernährung verloren gehen kann, nämlich dadurch, daß es von humusartigen Substanzen gebunden sich mit diesen zu unlöslichen Verbindungen combinirt, welche bei dauerndem Luftabschluß zuletzt unverweslich, mithin für die Pflanzennahrung unverwerthlich werden. Unzweifelhaft ist es, daß diejenige Mischung und Behandlung des Bodens, welche die Bildung salpetersaurer Salze begünstigt, im Allgemeinen als die der Herbeiführung größter Fruchtbarkeit günstigste angesehen werden kann, wenn damit auch keineswegs bewiesen ist, daß der Erfolg in der gebildeten Salpetersäure zu suchen sei. Es fragt sich nun, ob derselbe auch auf die Behandlung des Düngers, so lange er dem Boden nicht einverleibt ist, gleiche Anwendung hat. Bei concentrirten Düngerarten von reichem Gehalte an Ammoniumsalzen, z. B. Guano, versteht es sich von selbst, daß sie nicht mit Kalk, überhaupt alkalischen Substanzen vermischt werden dürfen, bevor sie durch einen relativ großen Ueberschuß feuchten Erdgemisches mit letzterem in diejenige innige Berührung gebracht sind, welche zu der, wenn auch nur vorläufig mechanischen Bindung des Ammoniaks ausreicht. Für Stallmist dagegen könnte, da derselbe durch seinen reichen Gehalt an humusbildenden und daher zur Bindung von Ammoniak disponirten organischen Substanzen, ebenso durch seinen großen Feuchtigkeitsgehalt, ganz andere Vorbedingungen hat, die auf Salpeterbildung hin gerichtete Behandlungsweise desselben schon auf der Düngstätte hinreichend motivirt erscheinen, um wenigstens zu comparativen Versuchen über dieses immer neue und wichtig bleibende landwirthschaftliche Thema einzuladen.

Ebenso wie man in jedem Stallmistdünger, welcher einige Zeit der Verwesung unterworfen war, leicht salpetersaure Salze nachweisen kann, so findet man solche auch in jedem frisch gedüngten Boden, und kann

in dessen Wasserauszügen während der warmen Jahreszeit eine rasche Zunahme beobachten, bis mit eintretendem Consum der löslichen Bodenbestandtheile durch die Vegetation alsbald ein Zeitpunkt kommt, von wo an die Menge der Salpetersäure sich rasch vermindert. Während noch im ersten Jahre nach der Düngung der Abdampfungsrückstand des Erdextractes so reich an Salpetersäure ist, daß er beim Verkohlen Verpuffungserscheinungen zeigt, bedarf es meist schon im folgenden Jahre der Anwendung empfindlicher Reagentien zum Nachweis des Vorhandenseins von Salpetersäure, und noch mehr zeigt sich diese im dritten Jahre vermindert, wenn nicht der Boden ganz unabhängig von dem aufgebrachten Dünger die Bedingungen fortgesetzter Salpeterbildung in reicherem Maße in sich schließt. Das Vorkommen von Salpetersäure in Quellwässern ist leicht begreiflich aus dem Vorhandensein derselben in den Erdschichten, welche das Wasser auf seinem Verlaufe durchzog, und aus dem Umstande, daß die salpetersauren Salze nicht zu denjenigen löslichen Bodenbestandtheilen gehören, welche von erdigen Substanzen durch Adhäsion festgehalten werden und dadurch in gewissem Grade vor Auswaschung geschützt sind.

Gleichwie die Bildung salpetersaurer Salze durch Oxydation bedingt ist, also nur in den der Lufteinwirkung ausgesetzten Erdschichten vor sich geht, so findet umgekehrt bei Abschluß der Luft in gährenden und faulenden organischen Gemischen, besonders überall da, wo der Fäulnißproceß von Wasserstoffgasentwickelung begleitet ist, ein der Salpeterbildung diametral entgegenstehender Vorgang statt, wodurch der Stickstoff der Salpetersäure sich mit Wasserstoff zu Ammoniak verbindet. Das erste Stadium dieses Reductionsprocesses scheint nach den Schönbeinschen Versuchen immer die Rückbildung der Salpetersäure zu salpetriger Säure zu sein.

Das Vorhandensein salpetersaurer Salze in einzelnen Pflanzen ist schon zu Anfang des 18. Jahrhunderts von Lemery beobachtet worden. Es ist ein so häufiges, daß man veranlaßt sein kann, zu glauben, jeder Pflanzenstoff enthalte wenigstens Spuren von Salpetersäure. Ob sie in einzelnen Gewächsen oder Organen derselben durch den Vegetationsproceß gebildet oder immer nur schon fertig aus dem Boden aufgenommen werden, hat bis jetzt nicht nachgewiesen werden können. Letzteres ist das bei weitem Wahrscheinlichere, schon darum, weil die Reichlichkeit des Salpetergehaltes einer Pflanze bis zu einem gewissen Grade der Ausdruck für die im Boden vorhandene Quantität desselben ist, und weil nach den Erfahrungen über die Wirkung der Düngung mit salpetersauren Salzen und nach besonderen Culturversuchen wir nur eine Verwendung des den Gewächsen mit der Nahrung in Form salpetersaurer Salze zugeführten Stickstoffs zu organischen Stickstoffverbindungen kennen, dagegen kein einziges Beispiel des Vorhandenseins von Salpeter in einer Pflanze, deren Nahrung frei von salpetersauren Salzen war, bekannt ist. Entsprechend dem relativ reicheren Salpetergehalte des Bodens, nach welchem die darauf wildwachsenden Pflanzen wegen dieses Vorkommens als Schutthaufen-Pflanzen bezeichnet werden, pflegt in letzteren ein solches Quantum salpetersaurer Salze enthalten zu sein, daß

die trockene Pflanzensubstanz beim Verkohlen die charakteristischen Verpuffungserscheinungen bewirkt; es ist dies bei einzelnen derselben, z. B. der Fumaria officinalis, der Artemisia Absinthium, Borago officinalis zuweilen so bedeutend, daß man Mühe hat, die Einäscherung ohne bedeutenden Verlust zu bewerkstelligen; auch erhält man leicht Salpeterkrystalle aus dem bis zu schwacher Syrupsconsistenz eingedampften Pflanzensafte. Wie sehr aber der Salpetergehalt einer und derselben Pflanze je nach der Vegetationsperiode wechseln kann, zeigen die Untersuchungen Schulze's über den Salpetergehalt von Carduus crispus. Bei den im ersten Frühjahr gewachsenen Blättern eines Exemplars fanden sich über 12 Procent der trocknen Substanz Salpeter, bei einer andern im Herbste von gleichem Entwickelungsstadium, wie jene, nur Spuren. (Ueber den Salpetergehalt der Pflanzen vergl. übrigens: Wulfert in „Landw. Versuchsstationen XII, 164.)

Unter den Culturgewächsen, welche reichliche Düngung verlangen, z. B. dem Tabak, läßt sich an dem mehr oder minder reichlichen, häufig schon bei der Verbrennung sichtbar hervortretenden Gehalte an Salpeter die entsprechende Beschaffenheit des Düngers beurtheilen. Bei den Zuckerrüben kann die Gegenwart solcher Salze als ein die Darstellung des Zuckers störendes Moment wirken; die salpetersauren Salze findet man hier in der Melasse wieder.

Während man eine Zeit hindurch der Meinung war, die salpetersauren Salze seien die einzigste Form, in welcher der Stickstoff den Pflanzen zugeführt werde, ist durch die neueren Arbeiten nach dieser Richtung hin festgestellt, daß Ammoniak und dessen Salze ebenfalls von den Pflanzen assimilirt werden, ja es ist sogar nachgewiesen, daß gewisse organische stickstoffhaltige Verbindungen wie Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Guanin, Leucin u. s. w. direct von der Pflanze aufgenommen werden können.

Für den thierischen Körper ist die Salpetersäure nur als ein demselben zufällig durch die Nahrung zugeführter Stoff anzusehen. So ist z. B. nach dem Genusse pflanzlicher Nahrungsmittel der Harn stets salpeterhaltig, weil solche Salze in den Pflanzen vorkommen. Besonders gilt dies von dem Harn der landwirthschaftlichen Haussäugethiere, in welchem Schulze stets Salpetersäure nachweisen konnte.

§. 63. Unter den Stickstoffverbindungen, welche als Material zur Bildung von Salpetersäure dienen, sind zunächst die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs zu erwähnen. Untersalpetersäure und unter geeigneten Umständen auch salpetrige Säure erleiden schon durch Einwirkung von Wasser eine Zersetzung in Stickstoffoxyd und Sauerstoff, so daß der letztere sogleich einen entsprechenden Theil der umgesetzten Verbindung zu Salpetersäure oxydirt. Auch durch directe Aufnahme freien Sauerstoffs oxydirt sich bei erhöhter Temperatur wässerige Untersalpetersäure, ebenso salpetrige Säure und Stickstoffoxyd zu Salpetersäure. Auch das Stickstoffoxydul kann Veranlassung zur Bildung von Salpetersäure geben, indem bei den Verbrennungsprocessen, welche in dem Gase stattfinden, ein Theil desselben in den Oxydationsproceß mit hineingezogen

wird, und zwar um so mehr, je höher die Verbrennungshitze und je mehr das Stickstoffoxydul gegen die brennende Substanz prävalirt.

Bei der im Boden, im Dünger, überhaupt in Gemischen mit verwesenden stickstoffhaltigen organischen Substanzen stattfindenden Salpeterbildung ist es wahrscheinlich Ammoniak, welches sich aus jenen Verbindungen zunächst bildet und dann durch Oxydation zu Salpetersäure wird. Sind hierbei an basischen Substanzen nur kohlensaures Calcium oder Magnesium vorhanden, so bildet sich nach der von Kuhlmann aufgestellten Ansicht erst salpetersaures Ammonium, indem also Ammoniak als Oxydationsmaterial und zugleich als den Oxydationsproceß disponirende basische Substanz dient; das salpetersaure Ammonium zersetzt sich mit den kohlensauren Erden zu salpetersaurem Calcium resp. Magnesium und kohlensaurem Ammonium, an letzterem setzt sich der Proceß weiter fort. Es würden also nur in diesem indirecten Sinne die kohlensauren Erden den Salpeterbildungsproceß disponiren helfen. Sie wirken jedenfalls bei noch nicht stattgefundener Zersetzung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen dahin, daß diese rascher zerfallen und ihr Stickstoff die Ammoniakform annimmt. Wenn gewisse mergelige Erdgemische der Salpeterbildung in höherem Grade als bloßes kohlensaures Calcium förderlich sind, so erklärt sich dies aus ihrem mechanischen Verhalten, besonders aus der die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs begünstigenden lockeren Beschaffenheit, welche sie dem ganzen Gemische geben, und aus der Normirung des günstigen Feuchtigkeitsgrades in denselben, vielleicht auch zugleich aus der an der Oberfläche fein vertheilter fester Körper stattfindenden Verdichtung des Sauerstoffs. — Es kann überhaupt die Bildung von Salpetersäure aus Ammoniak durch Oxydation auf sehr mannigfache Weise geschehen, und läßt sich durch Versuche leicht veranschaulichen. So bildet sich Salpetersäure bei der Destillation eines Gemisches von schwefelsaurem Ammonium mit zweifach-chromsaurem Kalium und überschüssiger Schwefelsäure, desgleichen beim Erhitzen von schwefelsaurem Ammonium mit chlorsaurem Kalium. Salpetersaures Ammonium entsteht, wenn Ammoniakgas durch ein glühendes, mit Braunstein oder Eisenoxyd gefülltes Rohr geleitet wird. Beim Glühen eines Gemisches stickstoffhaltiger Körper mit Kupferoxyd oder mit chromsauren Salzen bildet sich Stickstoffoxyd, weshalb ja auch bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen jenem Gemisch stets noch fein vertheiltes metallisches Kupfer vorgelegt werden muß, welches dazu dient, durch Aufnahme des Sauerstoffs aus dem Stickstoffoxyde dessen Stickstoff frei zu machen.

Darstellung, Eigenschaften, Erkennung und Benutzung der Salpetersäure.

§. 64. Die Darstellung der freien Salpetersäure beruht auf der Zersetzung ihres Kalium- oder Natriumsalzes durch Schwefelsäure. Im ersten Falle nimmt man gleiche Gewichtstheile Kalisalpeter und Schwefelsäure (genauer 100 und 97). Es genügt freilich die Hälfte der Schwefel-

säure, um das im Salpeter enthaltene Kalium zu sättigen, allein, wenn nur $48^3/_4$ Theile Schwefelsäure genommen wurden, so bleibt anfangs die Hälfte des Salpeters unzersetzt, indem die Schwefelsäure mit der Hälfte des im Salpeter enthaltenen Kaliums ein saures Salz bildet ($S\,O_4\,H\,K$), welches erst bei hoher Temperatur auf die andere Hälfte des Salpeters einwirkt; bei dieser hohen Temperatur wird aber ein Theil der freiwerdenden Salpetersäure in freien Sauerstoff und Untersalpetersäure ($N\,O_2$) zersetzt, was sich an der Entwickelung rothbrauner Dämpfe zu erkennen giebt; letztere würden das Produkt verunreinigen. Der Berechnung nach müßte man aus 100 Gewichtstheilen salpetersauren Kaliums 62,25 Salpetersäure erhalten; die Ausbeute beträgt aber in der Regel einige Procente mehr, weil das entstehende zweifach-schwefelsaure Kalium Wasser verliert und sich dabei in pyroschwefelsaures Kalium verwandelt. Die Gleichung, nach welcher der Proceß der Salpetersäurebildung verläuft, ist: $S\,O_4\,H_2 + N\,O_3\,K = S\,O_4\,H\,K + N\,O_3\,H$. Es tritt also an die Stelle des einen Wasserstoffatomes in der Schwefelsäure ein Atom Kalium, dessen Stelle in dem Salpeter durch das ausgetretene Wasserstoffatom ersetzt wird.

Die größere Wohlfeilheit des salpetersauren Natriums (des Chilisalpeters) und zugleich der aus dem geringern Atomgewichte des Natriums gegen das Kalium sich berechnende größere Gehalt desselben an Salpetersäure motivirt den vorwiegenden Gebrauch dieses Salzes statt des Kalisalpeters zur Salpetersäuredarstellung. Da das zweifach-schwefelsaure Natrium den Chilisalpeter leichter zersetzt als das zweifach-schwefelsaure Kalium den Kalisalpeter, so reicht zur Darstellung der Salpetersäure aus salpetersaurem Natrium ein geringeres Quantum Schwefelsäure aus, ohne daß die Temperatur bis zur Vollendung des Processes über 150° gesteigert zu werden braucht. Dagegen muß der Schwefelsäure zur Vermeidung zu starken Schäumens der Salzmasse, noch etwas Wasser oder schon fertige Salpetersäure zugesetzt werden.

Die rothe rauchende Salpetersäure entsteht, wenn 8 Theile salpetersaures Kalium und 1 Theil Schwefelsäure der Destillation unterworfen werden, und ist Salpetersäure, welche auf die bereits angegebene Weise Untersalpetersäure gelöst enthält.

Als Geräthschaft zur Salpetersäuredarstellung bedient man sich bei Versuchen im kleinen Maßstabe gläserner Retorten, die ungefähr zur Hälfte mit dem Gemisch gefüllt, mit einer während der Destillation dauernd gut gekühlten gläsernen Vorlage in Verbindung stehen, und in einer Sandkapelle oder über schwachem Kohlenfeuer erhitzt werden. Bei der Erhitzung hat man darauf zu achten, daß das Gemisch zu Anfang so lange es noch breiig ist, nicht überschäumt. Bei der Darstellung im Großen bedient man sich jetzt vielfach statt gläserner Retorten gußeiserner Cylinder, deren beide Enden durch dicht anpassende und mit Thon lutirte gußeiserne Scheiben geschlossen werden. In der hintern Scheibe befindet sich die durch einen Stöpsel verschließbare Oeffnung, welche zum Eingießen der Schwefelsäure mittelst eines Bleirohres dient. Die vordere Scheibe ist mit einem Tubulus versehen, in welchen das zur Ableitung

der Salpetersäuredämpfe dienende Rohr angepaßt wird. Als Vorlage dient eine Reihe großer, in kaltes Wasser gestellter Woulff'scher Flaschen aus Steinzeug. Geschieht die Salpetersäurefabrikation in Verbindung mit einem Schwefelsäure-Fabrikbetriebe, so wird die Schwefelsäure in der Concentration, wie sie aus den Bleikammern kommt, oder eine durch Abdampfen in Bleipfannen noch weiter concentrirte benutzt. Je nach dem Wassergehalte der Schwefelsäure und der in den Concentrationsgefäßen vorgelegten Wassermenge enthält die im Handel vorkommende Salpetersäure 4 bis 7 Moleküle Wasser.

Die Verunreinigungen der rohen Säure sind außer Untersalpetersäure gewöhnlich Chlor, Schwefelsäure, Kali resp. Natron, auch Eisenoxyd ꝛc.; sie rühren theils von dem durch Spritzen mechanisch mit übergerissenen Theilen des Destillationsgemisches, theils von einer bei höherer Temperatur verflüchtigten Portion Schwefelsäure, das Chlor insbesondere von dem Gehalte des Salpeters an Chlorverbindungen, her. Der Jodgehalt des Chilisalpeters kann auch eine Verunreinigung mit Jod oder Jodsäure bedingen, erkennbar daran, daß die Säure, wenn man eine Zinnstange eintaucht, bis sich rothe Dämpfe entwickeln, beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff an diesen das Jod angiebt und entsprechend färbt. Für viele Verwendungszwecke ist die rohe Säure ohne weitere vorausgegangene Reinigung verwendbar. Annähernd rein erhält man sie durch fractionirte Destillation, wobei die zuerst übergehende Portion, etwa $^1/_3$ betragend und alles Chlor und Untersalpetersäure enthaltend, ebenso der zuletzt übergehende schwefelsäurehaltige Theil abgesondert wird. Wird vor der Rectification eine kleine Quantität salpetersaures Blei beigemischt, so bleiben Chlor und Schwefelsäure als Chlorblei, resp. schwefelsaures Blei in der Retorte zurück. Die vollständige Reinigung von Chlor geschieht, indem man die rohe Säure mit einer zur Fällung des Chlors ausreichenden Menge salpetersauren Silbers versetzt, und sie erst, nachdem sie von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abgegossen ist, der Destillation unterwirft. Die Beseitigung der Untersalpetersäure geschieht, wenn man die Säure auf 75° erwärmt und trockene Luft oder Kohlensäure hindurchleitet.

Die concentrirteste Salpetersäure erhält man, wenn man eine schon starke Säure, mit dem Mehrfachen ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure gemischt, vorsichtig destillirt, so daß die Temperatur nicht über 150° steigt. Die große Hygroscopicität der Schwefelsäure bedingt, daß diese alles Wasser zurückbehält.

§. 65. Das Salpetersäure-Anhydrid $N_2O_5 = O_2N.O.NO_2$ stellte Deville 1849 zuerst dar, nachdem man bis dahin an die Möglichkeit seiner Existenz gezweifelt hatte. Zu seiner Darstellung läßt man vollkommen trockenes Chlorgas oder den Dampf von Nitrylchlorür bei einer Temperatur von 60° auf trockenes salpetersaures Silber einwirken, und leitet die sich bildenden Dämpfe durch ein stark (auf — 21° C.) abgekühltes U-rohr, worin sie sich verdichten.

Das Anhydrid bildet farblose, glänzende, rhombisch prismatische Krystalle, schmilzt bei 30° und siedet bei 47° unter theilweiser Zersetzung.

Es ist so unbeständig, daß es selbst in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt und bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Explosion zersetzt, nachdem es vorher zerflossen war. Besonders leicht zersetzbar ist es in Berührung mit oxydirbaren Substanzen, weshalb auch bei seiner Darstellung alle Apparatstücke aus Glas bestehen, und die einzelnen Theile durch Zusammenschmelzen des Glases verbunden sein müssen. Mit Wasser verbindet es sich unter Freiwerden von Wärme zu Salpetersäure.

§. 66. Die concentrirteste Salpetersäure ($N\,O_3\,H$) ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,54 spec. Gewicht. Sie beginnt bei 86° zu sieden, weshalb sie schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stark verdampft, und da der Dampf durch Verdichtung von Wasserdampf aus der Luft zu einem nicht flüssigen Säuregemisch von höherem Siedepunkte (bei 2 Molekülen Wasser 123°) wird, weiße Nebel bildet. Bei — 40° C. erstarrt sie krystallinisch. Durch Verdünnen mit der Hälfte des Volumens Wasser erhöht sich der Gefrierpunkt auf — 17° C.; bei stärkerer Verdünnung erniedrigt er sich noch unter — 40° C. Ihre große Verwandtschaft zum Wasser spricht sich in der starken Wärmeentwickelung beim Vermischen mit Wasser und in der Begierde, dasselbe aus der Luft anzuziehen, aus. Die Säure zersetzt sich leicht in Untersalpetersäure und Sauerstoff, weshalb sie bei der Aufbewahrung, besonders unter Lichteinwirkung, alsbald gelbe Färbung annimmt. In zugeschmolzenen Glasgefäßen aufbewahrt, bleibt sie im Dunkeln sehr lange ungefärbt. Die Zersetzung in Untersalpetersäure und Sauerstoff wird durch Wärme sowie durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure oder wasserfreier Phosphorsäure sehr befördert. Der Dampf der Säure, durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet, zerfällt in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser, bei Weißglühhitze in Sauerstoff, Stickstoff und Wasser.

Bei der Destillation der wässerigen Lösungen von Salpetersäure geht zuerst eine sehr verdünnte Säure über, allmälig aber eine stärkere unter Erhöhung des Siedepunktes, bis dieser auf 120°,5 C. gestiegen ist, worauf er constant bleibt, während eine Säure von 68 Procent (1,414 spec. Gewicht) übergeht.

Das Verhältniß des specifischen Gewichts zur Concentration verschiedener Gemische von Salpetersäure und Wasser ist in nachstehender Tabelle ausgedrückt, welche daher zu Rathe zu ziehen ist, um den Gehalt einer zu prüfenden (nicht mit einer auf das spec. Gewicht influirenden Menge anderer Stoffe verunreinigten) Säure durch das ermittelte spec. Gewicht zu erfahren.

Tabelle
über die specifischen Gewichte, welche wasserhaltiger Salpetersäure von danebenstehendem Gehalte an NO_3H und N_2O_5 entsprechen.

Spec. Gew. bei 15° C.	Gewichtsprocente		Spec. Gew. bei 15° C.	Gewichtsprocente		Spec. Gew. bei 15° C.	Gewichtsprocente	
	NO_3H	N_2O_5		NO_3H	N_2O_5		NO_3H	N_2O_5
1,530	100,00	85,71	1,432	72,39	62,05	1,298	47,18	40,44
1,529	99,52	85,30	1,429	71,24	61,06	1,295	46,64	39,97
1,523	97,89	83,90	1,423	69,96	60,00	1,284	45,00	38,57
1,520	97,00	83,14	1,419	69,20	59,31	1,274	43,53	37,31
1,516	96,00	82,28	1,414	68,00	58,29	1,264	42,00	36,00
1,514	95,27	81,66	1,410	67,00	57,43	1,257	41,00	35,14
1,509	94,00	80,57	1,405	66,00	56,57	1,251	40,00	34,28
1,506	93,01	79,72	1,400	65,07	55,77	1,244	39,00	33,43
1,503	92,00	78,85	1,395	64,00	54,85	1,237	37,95	32,53
1,499	91,00	78,00	1,393	63,59	54,50	1,225	36,00	30,89
1,495	90,00	77,15	1,386	62,00	53,14	1,218	35,00	29,29
1,494	89,56	76,77	1,381	61,21	52,46	1,211	33,86	29,02
1,488	88,00	75,43	1,374	60,00	51,43	1,198	32,00	27,43
1,486	87,45	74,95	1,372	59,59	51,08	1,192	31,00	26,57
1,482	86,17	73,86	1,368	58,88	50,47	1,185	30,00	25,71
1,477	85,00	72,89	1,363	58,00	49,71	1,179	29,00	24,85
1,474	84,00	72,00	1,358	57,00	48,86	1,172	28,00	24,00
1,470	83,00	71,14	1,353	56,10	48,08	1,166	27,00	23,14
1,467	82,00	70,28	1,346	55,00	47,14	1,157	25,71	22,04
1,463	80,96	69,39	1,341	54,00	46,29	1,138	23,00	19,71
1,460	80,00	68,57	1,339	53,81	46,12	1,120	20,00	17,14
1,456	79,00	67,71	1,335	53,00	45,40	1,105	17,47	14,97
1,451	77,66	66,56	1,331	52,33	44,85	1,089	15,00	12,85
1,445	76,00	65,14	1,323	50,99	43,70	1,077	13,00	11,14
1,442	75,00	64,28	1,317	49,97	42,83	1,067	11,41	9,77
1,438	74,01	63,44	1,312	49,00	42,00	1,045	7,22	6,62
1,435	73,00	62,57	1,304	48,00	41,14	1,022	4,00	3,42
						1,010	2,00	1,71
						0,999	0,00	0,00

Die in den Laboratorien gewöhnlich gebrauchte reine Salpetersäure, welche auch, weil sie in den Apotheken zur Bereitung mancher pharmaceutischer Präparate Anwendung findet, als officinelle Salpetersäure bezeichnet wird, hat das spec. Gewicht 1,2. Die im Handel vorkommende rohe Salpetersäure, das sogenannte doppelte Scheidewasser, hat ungefähr das spec. Gewicht 1,38 bis 1,4. Dasselbe wird allerdings zu manchen Verwendungen in dieser Concentration, in einzelnen Fällen auch selbst eine noch stärkere Säure gebraucht; meistens jedoch bedient man sich schwächerer Salpetersäure. Die Verdünnung einer stärkeren Säure bis zu dem gewünschten geringeren Concentrationsgrade geschieht nach der vorstehenden Tabelle. Durch Division des Procentgehaltes der concentrirteren Säure mit dem Procentgehalte der darzustellenden schwächeren Säure ergiebt sich die Menge der letzteren, welche man aus

1 Theil der stärkeren enthält, woraus sich wieder die Menge des zu 1 Theil der stärkeren Säure zuzusetzenden Wassers berechnet. Hat man z. B. eine Säure von 1,400 spec. Gewicht (entsprechend 55,77 Säureprocenten), und will sie zu einer Säure von 1,198 spec. Gew. (27,43 Säureprocenten) verdünnen, so giebt 1 Theil der stärkeren Säure $\frac{55,77}{27,43} = 2,033$ Gewichtstheile der schwächeren, es ist also um letztere zu erhalten, 1 Gewichtstheil der stärkeren Säure mit 2,033 . . . minus 1, d. i. 1,033 . . . Wasser zu verdünnen.

§. 67. Die Wirkungen der Salpetersäure auf Geschmack und Geruch und die meisten der sonstigen Eigenschaften, durch welche sie sich auszeichnet, treten um so mehr hervor, je mehr sie concentrirt ist, und bei gleicher Concentration sind die Wirkungen derselben durch Gehalt an Untersalpetersäure häufig noch verstärkt. Von einem solchen selten ganz fehlenden Gehalte an Untersalpetersäure rührt auch der eigenthümliche Geruch selbst der schwächeren Gemische her, während er bei den stärkeren schon durch den Dampf der Säure selbst bedingt ist. Im Geschmack und in der Reaction auf Pflanzenfarben gehört die Salpetersäure zu den stärkeren Säuren, obschon sie in dieser Beziehung nicht in erster Linie steht. Die hervortretenden Eigenschaften der Salpetersäure, insbesondere diejenigen, wodurch sie als höchst ätzend wirkende Flüssigkeit erscheint, und welche sie gegen organische und unorganische Körper geltend macht, beruhen auf ihrer Geneigtheit, Sauerstoff an andere Körper abzugeben, oder auf dem Zusammenwirken dieses Verhaltens mit ihrem Charakter einer starken Säure. Sie erweist sich in zahlreichen Fällen als ein kräftiges Oxydationsmittel, und ist in der Regel das erste, zu welchem der experimentirende Chemiker oder Techniker greift, wenn Oxydationen auf nassem Wege bewerkstelligt werden sollen.

Die Salpetersäure (ihrem Wasserstoffgehalte entsprechend einbasisch) löst die meisten Metalle, wobei der frei werdende Wasserstoff auf einen andern Theil der Säure zersetzend einwirkt. Je nach der Stärke dieser Einwirkung sind die Zersetzungsprodukte verschieden. Beim Auflösen von Kupfer, Quecksilber ꝛc. bildet sich Stickstoffoxyd, welches entweicht, und durch den an der Luft durch Oxydation entstehenden Untersalpetersäuredampf erkannt wird. Beim Auflösen von Silber und Palladium entsteht salpetrige Säure, welche in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, so daß der Vorgang ohne Gasentwickelung verlaufen kann. Auch bis zur gänzlichen Freiwerdung des Stickstoffs kann Salpetersäure in einzelnen Fällen ihren Sauerstoff hergeben; wird z. B. glühende Kohle in den Dampf concentrirter Salpetersäure gebracht, so verbrennt sie mit lebhafter Feuererscheinung zu Kohlensäure und Stickstoff wird frei. Diejenigen Metalle, welche mit wässerigen Säuren Wasserstoff entwickeln, z. B. Eisen und Zink, veranlassen in wässeriger Salpetersäure einen complicirten Vorgang, indem der bei der Oxydation der Metalle freiwerdende Stickstoff sich mit dem Wasserstoff in dessen status nascendi zu Ammoniak verbindet, so daß sich nachher in der Flüssigkeit neben dem salpetersauren Metall auch salpetersaures Ammonium findet. Je nach dem Concentrationsgrade

der Salpetersäure und der Temperatur kann der Proceß so verlaufen, daß Wasserstoffgas frei wird, oder gar keine Gasentwickelung stattfindet, oder endlich statt des Wasserstoffs Stickstoffoxydul sich entwickelt. Letzteres ist der Fall, wenn Zink in ein kaltes Gemisch von mindestens 2 Theilen Wasser auf 1 Theil Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gebracht wird. Wird die Freiwerdung von Wasserstoff begünstigt, indem der salpetersäurehaltigen Lösung, welche mit Zink oder Eisen in Berührung kommt, noch eine andere Säure, etwa Schwefelsäure oder Salzsäure, überschüssig beigemischt wird, so läßt es sich bewerkstelligen, daß der Stickstoff der vorhandenen Salpetersäure ausschließlich und vollständig mit Wasserstoff die Verbindungsform von Ammoniak eingeht. Dies ist ebenso auch der Fall, wenn die Salpetersäure von vornherein nicht frei, sondern an Basen gebunden war, die Lösung eines Salzes derselben also mit hinreichender Menge wässeriger Schwefelsäure oder Salzsäure und Zink oder Eisen zusammengebracht wird. Das nach vollendeter Reaction in der Flüssigkeit enthaltene Ammoniak kann durch ein Alkali frei gemacht und in eine Form gebracht werden, welche seine quantitative Bestimmung zuläßt, so daß man aus der Menge des gefundenen Ammoniaks die Quantität ursprünglich vorhanden gewesener Salpetersäure erfährt. Auch die Messung des mit einer gewogenen überschüssigen Menge Zink aus dem Säuregemisch entwickelten Wasserstoffgases gestattet eine Schlußfolgerung auf die Quantität vorhandener Salpetersäure, da letztere ein Deficit von Wasserstoffgas verursacht. Die Benutzung einer auf diesem Principe beruhenden von Schulze angegebenen Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure ist selbstverständlich nur zulässig in den Fällen, wo das zu untersuchende Gemisch nicht einen andern Stoff (in wasserstoffentwickelnden Säuregemischen sich reducirende Metalloxyde rc.) enthält, welcher zur Oxydation eines Antheils Zink mitwirken kann.

Auch alkalische Gemische, welche Wasserstoff entwickeln, z. B. Zink in Contact mit metallischem Eisen, Platin u. s. w. mit einer wässerigen Lösung von Kali, Natron oder Baryt zusammengebracht, veranlaßt die Umsetzung der in dem Gemische enthaltenen Salpetersäure zu Ammoniak, so daß beim Erhitzen Dämpfe des letzteren sich entwickeln und an ihrer charakteristischen Reaction das Vorhandensein von Salpetersäure verrathen, wenn dasselbe Gemisch ohne das Zink erhitzt kein Ammoniak entwickelte.

In allen Fällen, wo die Salpetersäure oxydirend wirkt, wird sie darin durch Gegenwart von Untersalpetersäure, salpetriger Säure oder Stickstoffoxyd kräftig unterstützt. Millon wies nach, daß eine von diesen niedrigen Oxydationsstufen des Stickstoffs freie Salpetersäure bei gehörigem Verdünnungsgrade und bei gewöhnlicher Temperatur auf die sonst von ihr leicht angreifbaren Metalle gar nicht wirkt, daß aber die Gegenwart einer sehr kleinen Menge salpetriger Säure oder das Hineinleiten von Stickstoffoxydgas (sofern dies die Bildung von salpetriger Säure veranlaßt) den Oxydationsproceß sofort einleitet.

Der Aufzählung zahlreicher weiterer Beispiele von der Wirkung der Salpetersäure auf verschiedene Körper bedarf es nicht, da die betreffenden

einzelnen Stoffe nähere Veranlassung zum Studium dieser Verhältnisse geben. Wir beschränken uns daher hier nur noch auf einige wenige. Unter den gewöhnlichen Metallen werden Gold und Platin von Salpetersäure nicht angegriffen; daher rührt die Bezeichnung Scheidewasser, da aus Gemischen von Gold und der mindestens dreifachen Menge Silber letzteres durch Salpetersäure aufgelöst und so vom Golde geschieden wird. Ein Gemisch von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure (Königswasser) dient als Lösungsmittel des Goldes und Platins, auch um niedrigere Chlorstufen in höhere, z. B. Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid umzuwandeln. Es beruht dies darauf, daß in jenem Gemische Chlor frei wird, welches mit dem Gold und Platin lösliche Verbindungen bildet. Königswasser für sich allein destillirt giebt freies Chlor und die später noch näher zu besprechende Chlorsalpetersäure. Bei chemischen Experimenten, besonders analytischen Versuchen, kommt der Fall häufig vor, daß Metallgemische oder Schwefelmetalle in Salpetersäure aufzulösen sind. Nicht immer ist die Oxydation zugleich mit Auflösung verbunden. Antimon und Zinn z. B. werden nur in ungelöst bleibende Oxyde verwandelt. Von den Schwefelverbindungen der an und für sich in Salpetersäure löslichen Metalle ist Schwefelquecksilber durch Unlöslichkeit in Salpetersäure ausgezeichnet. Die nächste Wirkung der Salpetersäure auf Schwefelwasserstoff ist die Oxydation des Wasserstoffs, also Abscheidung von Schwefel, welcher ebenso wie der aus Schwefelmetallen bei Behandlung mit Salpetersäure abgeschiedene, durch fortgesetztes Erhitzen mit stärkerer Salpetersäure sich nach und nach zu Schwefelsäure oxydirt. Besondere Erwähnung verdient noch das Verhalten der Salpetersäure zu Eisenoxydulsalzen, welche dadurch zu Oxydsalzen umgewandelt werden. Das hierbei frei werdende Stickstoffoxyd färbt die Eisenlösung braun, welche Färbung noch zur Nachweisung geringer Mengen von Salpetersäure benutzt werden kann. Einzelne Metalle, welche von schwacher Salpetersäure stark angegriffen werden, widerstehen der ganz concentrirten, was sich aus der Unlöslichkeit des Oxydes in der starken Säure erklärt. So verhalten sich namentlich Zinn und Eisen. Letzteres kann deshalb auch als Material dienen zu den Retorten, aus denen Salpetersäure dargestellt wird. Gegenwart concentrirter Schwefelsäure schützt es noch mehr vor dem Angriffe der Salpetersäure. Auf organische Körper wirkt die Salpetersäure im Allgemeinen heftig ein, was wir schon an dem ätzenden und zerstörenden Angriffe derselben auf die Oberhaut unseres Körpers und auf unsere Kleidung erkennen. Unter den Produkten, welche hierbei je nach der Natur des betreffenden Stoffes, der Dauer der Einwirkung u. s. w. sich bilden, seien hier erwähnt Oxalsäure (aus Zucker u. s. w.), flüchtige Fettsäuren, und besonders die ganze Reihe der sogenannten Nitroverbindungen, repräsentirt u. a. durch die Schießbaumwolle und die aus Indigo, Salicin, Seide u. s. w. sich bildende Pikrinsäure. Zu den äußerlich hervortretenden Wirkungen starker Salpetersäure gehört die Gelbfärbung von Haut, Nägeln, Federn.

Zu der bemerkenswerthesten Anwendung der Salpetersäure bei agronomisch-chemischen Versuchen gehört diejenige, die sich auf ihr ungleiches

Verhalten gegen die einzelnen Gemengtheile organischer Stoffgemische gründet. Sie wirkt nämlich auf alle übrigen organischen Stoffe verhältnißmäßig stärker zerstörend resp. auflösend, als auf die Cellulose, und kann daher entweder allein oder noch besser im Gemenge mit chlorsaurem Kalium als Mittel dienen, diesen in vielfacher Beziehung wichtigen Stoff Zwecks seiner quantitativen Bestimmung oder mikroskopischen Prüfung, auch wohl technischen Verwendung (Papierfabrikation) zu isoliren.

Die Benutzung der Salpetersäure zur Ausräucherung von Krankenzimmern ist eins von den Beispielen der praktischen Verwerthung der störenden Gewalt, welche sie auf allerlei Stoffe, also auch auf Miasmen, ausübt. Man giebt ihr zu diesem Zwecke den Vorzug vor dem Chlor, da die Einathmung ihres Dampfes minder heftig als Chlorgas die Respirationsorgane afficirt.

§. 68. **Die Salze der Salpetersäure** (Nitrate) bieten sowohl durch ihre Entstehung, ihr Vorkommen und ihre Verwendung im Haushalte der Natur, wie durch die technische und ökonomische Benutzung, welche einzelne derselben finden, großes und vielseitiges Interesse dar. Ihre Darstellung geschieht beim Kali- und Natronsalpeter durch einfache Reinigungsoperationen, denen die in der Natur vorkommenden salpeterhaltigen Gemische unterworfen werden, und welche in der Neigung dieser Salze zu krystallisiren, eine wesentliche Hülfe finden; bei andern durch Neutralisation des Hydroxyds oder der kohlensauren Verbindung mit Salpetersäure, oder durch Auflösen eines Metalls in überschüssiger, hinreichend verdünnter Salpetersäure, und die hieran sich anschließenden weiteren Operationen, um aus der Lösung das Salz in fester Form abzuscheiden, auch durch wechselseitige Umsetzung, z. B. durch Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Baryum mit dem betreffenden schwefelsauren Salze, oder einer Lösung von salpetersaurem Silber mit der Chlorverbindung des Metalles, dessen Salz man haben will. Auch ist die auf Zersetzung von Chilisalpeter mit einem Kaliumsalze beruhende Darstellung von Kalisalpeter hierher zu rechnen.

Die Salpetersäure hat in allen Beziehungen den Charakter einer einbasischen Säure. Sie bildet neutrale und basische, aber keine sauren Salze. Mit Ausnahme einiger basischer Salze sind alle in Wasser leicht löslich und schmecken meist kühlend salzig, sofern nicht das Metall einen specifischen Geschmack bedingt. Da Eisen und Thonerde mit Salpetersäure basische unlösliche Salze bilden können, so ist möglich, daß diese sich auch in den gewöhnlichen Erdgemischen befinden; es würde dann in einem wässerigen Auszuge der Erde nicht sämmtliche Salpetersäure enthalten sein.

Alle salpetersauren Salze zersetzen sich in höherer Temperatur. Der dazu erforderliche Hitzegrad und der besondere Vorgang bei der Zersetzung sind je nach der Basis verschieden. Das Kalium- und Natriumsalz lassen sich bis zum Schmelzen ohne Zersetzung erhitzen; bei stärkerem Erhitzen geben sie Sauerstoff ab und verwandeln sich in salpetrigsaure Salze, welche bei noch stärkerem Erhitzen Sauerstoff und Stickstoff abgeben, so daß schließlich die Hydroxyde übrig bleiben. Es gelingt jedoch

nur äußerst schwer, die Zersetzung vollständig zu bewerkstelligen. Beim Natronsalpeter gelingt die Zersetzung leichter und vollständig durch Zusatz von Mangansuperoxyd oder zweifach-chromsaurem Kalium, und benutzt man diese Zersetzung zur Werthbestimmung des Chilisalpeters, indem sich aus dem beim Glühen ergebenden Gewichtsverluste leicht die Menge der in einem bestimmten Quantum vorhanden gewesenen Salpetersäure berechnen läßt.

Durch ihr Verhalten gegen oxydirbare Körper bei höherer Temperatur dienen die salpetersauren Salze der Alkalien häufig als kräftigste Oxydationsmittel. Brennbare Substanzen (Kohle, Schwefel, Phosphor ꝛc.) geben mit salpetersauren Salzen erhitzt lebhafte Feuererscheinung mit Verpuffung, welche je nach der Beschaffenheit der Stoffe und dem Mengenverhältniß bis zur heftigsten Explosion gesteigert ist. Der Verbrennungsproceß läßt sich durch Beimischung von andern Salzen dahin mäßigen, daß er ruhig verläuft.

Die Untersalpetersäure.

NO_2.

§. 69. Die röthlich gelbbraunen Dämpfe, welche sich zeigen, sobald Stickstoffoxyd mit sauerstoffhaltiger Luft zusammenkommt, ebenso die häufig als Zersetzungsproduct der Salpetersäure auftretenden, bestehen größtentheils aus Untersalpetersäure. 2 Volumina Stickstoffoxydgas und 1 Volumen Sauerstoffgas vereinigen sich zu 1 Volumen Untersalpetersäuredampf. Leitet man die gemengten Gase zum Zweck ihrer Austrocknung über Schwefelsäure, dann durch ein mit Stücken frisch geschmolzenen Kaliumhydroxyds gefülltes Rohr, und von hier in einen trockene Luft enthaltenden langhalsigen Kolben, welcher durch ein Kältegemisch auf — 15 bis — 20° C. abgekühlt ist, so verdichtet sich die Untersalpetersäure hier zu farblosen Krystallen. Das salpetersaure Blei zersetzt sich beim Erhitzen in Bleioxyd, Sauerstoff und Untersalpetersäure, deren Dämpfe sich, auf geeignete Weise abgekühlt, zu Krystallen verdichten lassen. Bei Gegenwart von etwas Wasser verdichtet sich die Untersalpetersäure statt krystallinisch als grünliche Flüssigkeit.

Die reine (salpetersäurefreie) Untersalpetersäure erstarrt bei — 20° C. zu farblosen Krystallen, welche bei — 12° ungefähr schmelzen. Die flüssige Säure hat das spec. Gewicht 1,45; bis zu ungefähr 0° ist sie farblos, färbt sich oberhalb dieser Temperatur erst gelblich, dann braungelb, und siedet zwischen 20 und 30°. Der Dampf ist um so dunkler gefärbt, je höher die Temperatur ist. Die Ursache dieser verschiedenen Färbung scheint darin zu liegen, daß die Moleküle, welche bei niedriger Temperatur $= N_2O_4$ sind, sich bei gesteigerter Temperatur, und um so mehr, je höher diese ist, in je zwei Moleküle $= NO_2$ spalten (Dissociation). Nur der letzteren ungesättigten Verbindung scheint die rothbraune Farbe anzugehören. Der Untersalpetersäuredampf kann mäßige

Glühhitze vertragen, ohne sich zu zersetzen. Auf viele leicht oxydirbare Körper wirkt die Untersalpetersäure ähnlich wie Salpetersäure, auch färbt sie wie diese die Haut gelb. Auf manche Körper wirkt sie bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach, so lange kein Wasser zugegen ist, was darin seinen Grund haben mag, daß sie vom Wasser zersetzt wird, und zwar von kaltem in Salpetersäure und salpetrige Säure, von heißem in Salpetersäure und Stickstoffoxyd.

Die rothe rauchende Salpetersäure, welche, wie schon §. 64 erwähnt, als eine Auflösung von Untersalpetersäure in Salpetersäure anzusehen ist, zeigt bei allmäligem Zusatze von Wasser eigenthümliche Farbenveränderungen, indem sie unter Entwickelung rother Dämpfe erst grün, dann blau und endlich farblos wird. Es wird nämlich die Untersalpetersäure durch wenig Wasser in Salpetersäure und die blaue Färbung bedingende salpetrige Säure, letztere durch weiteren Wasserzusatz in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerlegt, welches an die Luft tretend Untersalpetersäuredampf bildet. Der Uebergang der Färbung durch Grün erklärt sich aus dem Nebeneinandervorhandensein von salpetriger Säure und Untersalpetersäure.

Als eine eigentliche Säure ist die Untersalpetersäure nicht anzusehen, wovon ihr Verhalten gegen Basen zeugt, mit welchen sie salpetersaure und salpetrigsaure Salze bildet. Dagegen läßt sie sich in viele organische Körper an Stelle des Wasserstoffs einführen und bildet mit diesen die Nitroverbindungen.

Die salpetrige Säure.

NO_2H.

§. 70. Die in neuerer Zeit vielfach nachgewiesene Gegenwart salpetrigsauren Ammoniums in der Luft als eines Produkts chemischer Vorgänge, welche in der Luft stattfinden, ebenso anderer salpetrigsaurer Salze in Erdgemischen, ausgepreßten Pflanzensäften ꝛc. hat die salpetrige Säure zu einem auch in agronomischer Beziehung wichtigen und interessanten Körper gemacht. Wenn auch schon 1816 von Dulong entdeckt, verdanken wir doch ihre nähere Kenntniß erst der neueren Zeit. Die Säure von der angegebenen Zusammensetzung ist im isolirten Zustande nicht bekannt, sondern findet sich nur in ihren Salzen, welche beim Erhitzen salpetersaurer Salze für sich oder mit oxydirbaren Metallen entstehen. Zur Darstellung der meisten Salze benutzt man das salpetrigsaure Silber, welches durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit salpetrigsaurem Kalium erhalten wird. Da das salpetrigsaure Silber in kaltem Wasser schwer, in heißem aber leicht löslich ist, so läßt es sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen. Durch Zersetzung der heißen wässerigen Lösung dieses Salzes mit Chlormetallen erhält man die andern Salze der salpetrigen Säure. Durch Unlöslichkeit ist besonders noch ausgezeichnet ein Doppelsalz von salpetrigsaurem Kalium

und salpetrigsaurem Kobalt, dessen Bildung die sonst schwierige Trennung von Kobalt und Nickel leicht ausführbar macht. Eine wässerige Lösung von salpetriger Säure, die aber stets Salpetersäure enthält, wird erhalten, wenn man Untersalpetersäure in kaltes Wasser leitet. Diese Lösung zersetzt sich aber schon beim gelinden Erwärmen unter Entwickelung von Stickstoffoxyd.

Zur Erkennung kleinster Mengen von salpetriger Säure in atmosphärischen Niederschlägen, Trinkwässern 2c. bedient man sich, nach Price, eines Gemisches von Jodkalium (welches frei von jodsaurem Kalium sein muß!) und Stärkekleister, welches zu der zu prüfenden Flüssigkeit, nachdem sie mit sehr verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert ist, zugesetzt, bei Gegenwart selbst der kleinsten Mengen von salpetriger Säure die bekannte blaue Färbung des Jod stark hervortreten läßt. Selbstverständlich muß man sich davon überzeugen, daß kein anderer, dieselbe Reaction gebender Stoff (Ozon, freies Chlor u. s. w.) zugegen ist. Diese Reaction ist besonders von Bedeutung, wenn es sich um Beurtheilung der Güte eines Trinkwassers handelt. Die Gegenwart von salpetriger Säure in einem solchen zeigt nämlich an, daß in demselben Fäulnißprocesse vorgehen, ist also mit andern Worten ein Beweis für die Anwesenheit stickstoffhaltiger organischer Stoffe. Ein Wasser daher, welches die angegebene Reaction in relativ starkem Grade zeigt, ist als Trinkwasser zu verwerfen.

Das Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3 ist im freien Zustande bekannt. Dasselbe entsteht durch Vermischen von 4 Volumen Stickstoffoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff. Am besten erhält man dasselbe, wenn man flüssige Untersalpetersäure bei sehr niedriger Temperatur mit dem halben Gewicht Wasser mischt und bei 0^0 abdestillirt. In der stark abgekühlten Vorlage verdichtet sich dann unter reichlicher Entwickelung von Stickstoffoxyd das Salpetrigsäure-Anhydrid als tief indigoblaue Flüssigkeit, welches nur unter 0^0 beständig ist und sich bei nochmaligem Destilliren in Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd zersetzt. In Wasser von 0^0 ist es ziemlich löslich; die Lösung entwickelt aber schon bei ganz geringer Erwärmung Stickstoffoxyd.

Stickstoffoxyd oder Stickoxyd. NO.

§. 71. Es wurde zuerst von Hales beobachtet, von Priestley näher untersucht. Bei den vorher abgehandelten höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs sind bereits die verschiedenen Reactionen, durch welche aus ihnen Stickstoffoxyd entsteht, ebenso bei den allgemeinen Betrachtungen über die Entstehung der Oxyde des Stickstoffs, seine Bildung aus Ammoniak 2c. erwähnt. Das gewöhnliche Verfahren zur Bereitung des Gases besteht darin, daß man in einer Gasentwickelungsflasche metallisches Kupfer oder Quecksilber mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht übergießt, abwartet, bis das entwickelte Gas alle atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt hat (erkennbar an dem Verschwinden

der gelbrothen Dämpfe), und bei der ferneren Entwickelung des Gases darauf achtet, daß der Proceß durch Erhitzung der Flüssigkeit nicht zu stürmisch wird, indem man die Flasche eventuell in kaltes Wasser stellt. Handelt es sich um lange andauernde gleichmäßige Entwickelung des Stickstoffoxydgases, so erreicht man dies dadurch, daß man in die mit langem Trichter zum Nachgießen von Flüssigkeit versehene Entwickelungsflasche, welche Kupferspähne mit verdünnter Salpetersäure (1 Theil Säure von 1,2 spec. Gewicht und 3 bis 5 Theilen Wasser) enthält, und in kaltem Wasser steht, durch den Trichter Schwefelsäure nachfließen läßt; nachdem die Gasentwickelung begonnen hat, setzt sie sich ziemlich gleichmäßig fort, und kann so durch wiederholtes Nachgießen kleiner Portionen Schwefelsäure lange Zeit im Gange erhalten werden. Das Auffammeln des Gases kann über Wasser geschehen, da dieses nur wenig Stickstoffoxyd löst.

Das Stickoxyd ist ein farbloses irrespirables Gas, welches einem Drucke von 3000 Atmosphären widersteht, ohne flüssig zu werden. Sein spec. Gewicht ist = 1,039. Luftfreies Wasser löst $^1/_{20}$, Alkohol dagegen bei 0° das mehr als 20fache seines Volumens von dem Gase. Unter den chemischen Eigenschaften des Gases ist die hervortretendste diejenige, die sich an der Bildung von Untersalpetersäuredampf zu erkennen giebt, sobald es mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltiger Luft zusammenkommt. Von Eisenoxydulsalzen wird es mit dunkelrothbrauner Farbe gelöst, wird beim Erwärmen aber zum größten Theile wieder unzersetzt ausgetrieben. Auch concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure absorbiren es reichlich, indem sie damit besondere Verbindungen bilden.

Bei Abschluß von Sauerstoff reagirt das Stickoxyd nicht sauer, es wirkt aber auf einige Pflanzenfarbstoffe, wie überhaupt auf manche organische Körper zersetzend. Der Sauerstoff ist in dem Stickoxyd relativ fest gebunden; es wird daher durch leicht oxydirbare Körper nicht so leicht zersetzt als die übrigen Oxyde des Stickstoff, selbst als das nur halb so viel Sauerstoff enthaltende Stickstoffoxydul. Die meisten brennbaren Körper verlöschen in dem Gase, Kohle muß weißglühend sein, Phosphor bereits lebhaft brennen, damit die Verbrennung (alsdann aber mit lebhaftem Glanze) sich darin fortsetze. Leitet man ein Gemenge des Gases mit Wasserstoff durch ein glühendes und mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr, oder bringt man es mit Platinschwamm in Berührung, so zersetzt es sich in Wasser und Ammoniak. Verschiedene glühende Metalle, wie Kupfer, Kalium, Natrium 2c. entziehen dem Stickoxyd sämmtlichen Sauerstoff, es wird also dadurch aller Stickstoff frei.

Auf die Bildung des Stickstoffoxydes aus salpetersauren Salzen unter Einwirkung von verdünnter Salzsäure und Eisenchlorürlösung gründet sich das von Schulze modificirte Schlösing'sche Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure. Diese Methode, worüber Näheres in dem schon angeführten Aufsatze von Wulfert (Landw. Versuchsstat. XII, 164), eignet sich ganz besonders für die Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwässern und solchen Gemischen, in denen organische Körper zugegen sind.

Stickstoffoxydul oder Stickoxydul.

N_2O.

§. 72. Es entsteht aus dem Stickoxyd, wenn dieses längere Zeit mit Eisen, Zink oder andern leicht reducirbaren Metallen in Berührung ist, indem diese Metalle dem Stickoxyd die Hälfte Sauerstoff entziehen. Am leichtesten wird es dargestellt durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium, welches sich dabei in 1 Molekül Stickoxydul und 2 Moleküle Wasser spaltet nach der Gleichung:

$$\underset{\text{salpeters. Ammon.}}{NO_3 \cdot NH_4} = N_2O \text{ und } 2\ H_2O.$$

Die Erhitzung des salpetersauren Ammoniums darf aber nicht zu hoch (nicht über 260°) gesteigert werden, da bei höherer Temperatur Stickoxyd auftritt, auch leicht Explosionen hervorgerufen werden können. Wegen der nicht geringen Löslichkeit des Stickoxyduls in kaltem Wasser fängt man es über Wasser von 30 bis 40° oder über concentrirter Kochsalzlösung auf.

Das Stickoxydul ist ein farbloses, süßlich riechendes und schmeckendes Gas von 1,527 spec. Gewicht. Wasser löst davon bei 0° $1\,^1/_3$ Volumen, bei gewöhnlicher Temperatur $^3/_4$ Vol. Durch einen Druck von 30 Atmosphären oder durch Abkühlung auf — 88° C. verdichtet sich das Gas zu einer farblosen Flüssigkeit von 0,937 spec. Gewicht. Die reichliche Wärmebindung durch Verdampfen des flüssigen Stickoxyduls bewirkt, daß es, an die Luft gebracht, alsbald zu einer schneeartigen festen Masse erstarrt, deren Schmelzpunkt bei — 100° C. liegt. Mit Schwefelkohlenstoff gemischt und im Vacuum verdunstet bringt es eine Temperaturerniedrigung von — 140° hervor.

Viele brennbare Körper brennen im Stickoxydulgase annähernd mit gleicher Lebhaftigkeit wie im Sauerstoff; Schwefel muß schon lebhaft brennen, wenn er in das Gas gebracht fortfahren soll zu brennen, was dann aber um so energischer geschieht. Ein glimmender Holzspahn entflammt darin; dies könnte zur Verwechselung des Gases mit Sauerstoff Veranlassung geben; es läßt sich von diesem aber leicht durch sein indifferentes Verhalten gegen Stickoxyd unterscheiden. Mit Wasserstoff und andern brennbaren Gasen giebt es durch den elektrischen Funken, desgleichen durch eine Flamme und durch Platinschwamm entzündbare explosive Gemenge. Kalium und Natrium in Stickoxydul erhitzt, verbrennen mit Hinterlassung eines gleichen Volums Stickstoff; letzteres bestätigt sich leicht durch eine solche Ausführung des Versuchs, daß, indem man sich eines, höchstens zur Hälfte mit dem Gase gefüllten, an dem obern Ende horizontal umgebogenen und durch Quecksilber abgesperrten Glasrohres bedient, mittelst eines Eisendrahtes eine Kaliumkugel bis über die Biegung schiebt, darauf das Rohr an dieser Stelle erhitzt, und das Unverändertbleiben des Gasvolumens nach beendigter Reaction und nach

erfolgter Abkühlung bis zu der vorherigen Temperatur, bei der das Gas gemessen war, beobachtet.

Ein höchst merkwürdiges, durch H. Davy zuerst wahrgenommenes physiologisches Verhalten zeigt das Stickoxydul: sofern es nämlich frei von Chlor und von Stickoxyd ist, läßt sich ohne Nachtheil für die Gesundheit ein bemerkliches Quantum desselben einathmen, und verursacht einen Zustand vorübergehender Berauschung, welcher bei den meisten Personen mit heiter erregter Stimmung (daher der Name Lustgas oder Wonnegas), bei einzelnen jedoch auch mit üblen Zufällen und mit Nachwirkungen, wie von starkem Alkoholrausche, verbunden ist. Das Gas wird in den Lungen rasch absorbirt, so daß das Expirirungsbedürfniß weit geringer als beim gewöhnlichen Athmen ist. Die reichliche Menge von Kohlensäure in der ausgeathmeten Luft läßt erkennen, daß es zu gesteigerten Oxydationsvorgängen im Blute consumirt wird, also einen raschen Stoffwechsel vermittelt.

Der Kohlenstoff.

Zeichen = C, Atomgewicht = 12.

§. 73. Daß die Kohle ein besonderer elementarer Stoff sei, konnte erst aus der vorausgegangenen genaueren Einsicht in die Natur ihres Verbrennungsprodukts, der Kohlensäure, erkannt werden. Black hatte um die Mitte des vorigen Jahrhunderts zuerst die Identität des aus Pottasche, Soda, Kalkstein ꝛc. durch Säuren abgeschiedenen Gases, von ihm fixe Luft genannt, mit demjenigen, welches sich bei der Gährung, bei der Verbrennung von Kohle und beim Athmen bildet, erkannt. Die saure Natur dieses Gases wies Bergmann um 1774 nach und nannte es Luftsäure. Lavoisier bestätigte jene Beobachtungen, und folgerte gleich nach der Entdeckung des Sauerstoffs aus seinen Versuchen, wobei er durch Erhitzen von Kohle mit Quecksilberoxyd nicht Sauerstoff, sondern Kohlensäure erhielt, daß diese aus der Vereinigung von Kohle mit Sauerstoff hervorgehe. Dadurch war zugleich der Weg gebahnt, den Kohlenstoff, wo und in welcher Form er auftritt, an seinem Verbrennungsprodukte zu erkennen, und namentlich auch seine Gegenwart in organischen Stoffen darzuthun.

Der freie Kohlenstoff bietet drei in ihren physikalischen Eigenschaften von einander sehr abweichende Modificationen dar: 1. die durch die gewöhnliche Kohle und ihre mancherlei Abarten repräsentirte Form, 2. den Graphit und 3. den Diamant. Die Kohlenstoffnatur des Graphits wies zuerst Scheele 1779 daran nach, daß derselbe beim Verbrennen mittelst Salpeter zu Kohlensäure wird, gleichwie Lavoisier bereits 1733 Kohlensäure als Verbrennungsprodukt des Diamanten erkannt hatte.

Zum eingehenden Studium der physikalischen Eigenschaften des Kohlenstoffs, auch schon seines Vorkommens und seiner Darstellung, ist

es nöthig, daß die drei Formen desselben gesondert abgehandelt werden. Als ein allen dreien gemeinschaftlicher physikalischer Charakter ist nur der denselben zukommende ausschließlich feste Aggregatzustand zu bemerken; die Kohle ist also weder schmelzbar, noch nimmt sie bei den uns bekannten Hitzegraden Gasform an. Ebenso kennen wir bis jetzt kein Auflösungsmittel für dieselbe außer schmelzendes Eisen, und auch von diesem ist es zweifelhaft, ob es nicht eigentlich chemisch wirkt, indem das schmelzende Eisen bei einer höheren Temperatur sich mit einer größeren Menge Kohlenstoff verbindet, als es bis nahe zum Erstarrungspunkte erkaltet festhalten kann.

Ueber das Vorkommen des Kohlenstoffs sei hier nur im Allgemeinen erwähnt, daß ein Auftreten im freien Zustande nicht ausschließlich auf organische Verbindungen, an welche als Zersetzungsprodukt wir bei seinem Namen zunächst erinnert werden, zurückzuführen ist, daß vielmehr wenigstens graphitische Kohle unzweifelhaft und der Diamant wahrscheinlich Bildungen des Erdkörpers angehört, bei deren Entstehung die Betheiligung organischer Stoffe oder ihrer Zersetzungsprodukte ausgeschlossen war, ebenso wie sie in Meteorsteinen nachgewiesen ist. Das Vorkommen von Kohlenstoffverbindungen betreffend, ist vor allen Dingen an die einen nie fehlenden Gemengtheil der atmosphärischen Luft ausmachende, auch in allen natürlichen Gewässern vorkommende, und mit Basen verbunden, zu den verbreitetsten Bestandtheilen der festen Erdenrinde gehörende Kohlensäure zu erinnern, nächstdem an die ganze organische Welt und an die in der Erde angehäuften kohligen Reste vergangener Generationen organischer Körper.

§. 74. Diamantkohlenstoff. Der nach seiner Härte (von αδαμας, unbezwingbar) benannte Diamant oder Demant ist seit der ältesten Zeit als Edelstein geschätzt. Die schon von Newton aus dem großen Lichtbrechungsvermögen des Diamanten vermuthete Brennbarkeit desselben wurde zuerst 1694 durch besondere, auf Veranlassung von Cosmus III von Medicis zu Florenz angestellte Versuche zur Gewißheit erhoben, indem man Diamanten, welche dem Focus großer Brennspiegel ausgesetzt waren, verschwinden sah. Daß es zu diesem Verschwinden des Diamanten unter dem Einfluß hoher Hitzegrade des Zutritts der Luft bedürfe, und daß dasselbe unter Verbrennungserscheinungen vor sich gehe, also auf einer eigentlichen Verbrennung beruhe, erkannte man erst später, woran sich die schon oben erwähnte Nachweisung der Kohlenstoffnatur des Diamanten durch Lavoisier anknüpfte.

Das anstehende Gebirge in dem brasilianischen Diamantendistricte um Tejuco in der Provinz Minas-Geraes ist Itakolumit, eine Art Glimmerschiefer. In diesem hat man einzelne Diamanten eingewachsen gefunden, und es läßt sich annehmen, daß die zu den diluvialen Bildungen gehörenden Fundorte der Diamanten Trümmer jener Gebirgsart seien; der nicht plutonische Charakter der letzteren schließt die Vermuthung, daß organische Stoffe das Material zur Bildung der Diamanten abgegeben haben könnten, aus. Außer Brasilien gehören zu den diamantreichsten Ländern: Ostindien, Borneo, Sumatra. Minder ergiebige

Fundorte sind in Mexico, Nordcarolina und am Ural; in jüngster Zeit hat sich Südafrika als sehr diamantreich gezeigt.

Weder die Verhältnisse, unter denen der Diamant vorkommt, noch die Beschaffenheit der höchst geringen Menge unverbrennlicher Substanz, welche man darin gefunden hat, noch irgend eine seiner Eigenschaften, oder diejenigen des Kohlenstoffs überhaupt, geben uns einen Anhalt zu Vermuthungen über die Bedingungen, unter welchen der Kohlenstoff Diamantform angenommen haben könnte, und durch deren Erfüllung wir im Stande sein würden, künstliche Diamanten darzustellen. Die zur Lösung dieses Problems bisher angestellten Versuche sind durch ihre negativen oder wenigstens höchst zweifelhaften Resultate nicht sehr ermuthigend gewesen, und erst die gelungene Darstellung einer diamantartigen Form des Bors hat die Hoffnung, den Kohlenstoff in gleicher Weise zu bewältigen, neu belebt.

Obschon die rohen Diamanten meist rundlich geformt und wie mit einer Kruste überzogen aussehen, so ist doch, namentlich in den Spaltungsrichtungen, der Typus der krystallinischen Gestaltung, welche auf die Grundform des regulären Oktaëders zurückzuführen ist, nicht zu verkennen. Die gekrümmte Form der Flächen erklärt sich daher, daß man sich auf die Oktaëderflächen flache Pyramiden aufgesetzt denkt, deren Kanten und Spitzen abgerieben sind.

Der Diamant ist der härteste von allen Körpern; am nächsten steht ihm in dieser Beziehung, und rivalisirt geradezu mit ihm, eine von den Formen des krystallinischen Bors. Der Härtegrad der festen Körper wird darnach beurtheilt, wie sie sich gegenseitig verhalten, wenn man sie an einander reibt; derjenige, welcher die Oberfläche des andern angreift, indem seine scharfen Hervorragungen die damit geriebenen glatten Flächen des andern ritzen, ist der härtere. Auf dieser Ritzung beruht auch die schleifende und polirende Wirkung pulverförmiger Substanzen gegen feste Flächen; die Wirkung steigert sich mit der Härte und Scharfkantigkeit der Partikelchen des Pulvers. Zur Prüfung und Bezeichnung des Härtegrades der verschiedenen Körper hat man aus den bekannten Mineralien eine Anzahl Repräsentanten ausgewählt und dieselben in einer der Aufeinanderfolge in dem Härtegrade entsprechenden Scala angeordnet. Obenan steht in dieser Härtescala der Diamant; darauf folgen Corund, Topas, Quarz, Feldspath, Apatit, Flußspath, Kalkspath, Gyps, Talk. Der Härtegrad des Glases ist also z. B. dadurch annähernd genau bezeichnet, daß man sagt, es stehe zwischen Quarz und Feldspath, und wird daran erkannt, daß das Glas vom Quarz, Feldspath aber vom Glase geritzt wird.

Mit der Härte darf die Widerstandsfähigkeit gegen andere die Cohäsion aufhebende Kräfte nicht verwechselt werden. Neben großer Härte besteht bei vielen Körpern ein gesteigerter Grad von Sprödigkeit, so auch beim Diamanten, welcher eben darum sich leicht pulverisiren läßt. Auf der Härte des Diamanten beruht seine Anwendung zum Ritzen und Schneiden des Glases, sowie die Benutzung seines Pulvers zum Schleifen und Poliren nicht nur der in der Härte ihm zunächst stehenden Edel-

steine, sondern namentlich auch der Diamanten selbst. Diamantsplitter so gefaßt, daß eine scharfe Ecke vorsteht, dienen zum Eingraviren von Theilstrichen, Schriftzügen, Zeichnungen in Glas, oder auf einen andern festen Körper, z. B. Stahl. Zum eigentlichen Schneiden des Glases ist eine von bauchig gestalteten Flächen gebildete Kante, wie sie bei natürlichen ungeschliffenen Diamanten vorkommt, und welche wie ein Keil in die Substanz des Glases eindringt, erforderlich. In der Härte des Diamanten ist es begründet, daß geschliffene Flächen des zu Schmuckgegenständen verarbeiteten Edelsteins beim Gebrauche ihren Glanz nicht verlieren. Daran, daß die sogenannten künstlichen Diamanten, d. i. Glasflüsse, welche ächten Diamanten im Glanze ähnlich sind, von dem Striche einer harten Feile oder eines Schleifsteins angegriffen werden, sind sie leicht als unächte Steine zu erkennen. — Zu einer agronomisch wichtigen Betrachtung giebt uns das nähere Eingehen auf den Unterschied in der Härte bei den verschiedenen Mineralien Veranlassung: wir erinnern uns nämlich dabei der mechanischen Vorgänge, welche bei der Umwandlung der Felsmassen in lockere erdige Gemische, also bei der Bildung der Bodenarten, mitgewirkt haben. Denken wir uns die einzelnen Mineralkörper, aus denen eine granitische Gebirgsmasse besteht, einer Einwirkung unterworfen, wodurch sie sich fortgesetzt an einander reiben, so ist leicht begreiflich, daß sie nach Maßgabe ihrer Härte der Zerreibung widerstehen, die weicheren also zu Staub zerrieben sein können, während die härteren noch grobkörnig geblieben sind. Finden wir dagegen in einem Erd- oder Sandgemische keine Zeichen einer solchen Ungleichheit in dem Größenverhältnisse der einzelnen Mineralpartikelchen, so folgern wir daraus, daß bei der Bildung und Ablagerung des Gemenges die mechanischen Kräfte weniger in jenem Sinne thätig waren.

Im specifischen Gewichte übertrifft der Diamant die anderen Kohlenstoffformen; dasselbe beträgt zwischen 3,5 und 3,55, während es bei den dichtesten Repräsentanten der anderen Kohlenstoffformen noch nicht bis 2,5 steigt.

Neben der Härte ist es das Verhalten zum Lichte, wodurch dem Diamanten der erste Rang unter den Edelsteinen gesichert bleiben würde, wenn auch sein durch die Seltenheit bedingter Handelswerth bedeutend fallen sollte. Die durch Schleifen und Poliren künstlich erzeugten, ebenso wie die glatten Spaltungsflächen zeichnen sich durch einen hohen Grad nichtmetallischen Glanzes aus, dessen Effect durch das starke Lichtbrechungsvermögen um so mehr gesteigert wird, je farbloser ein Diamant ist. Außer den farblos durchsichtigen Diamanten giebt es auch opake, gelblich oder bräunlich gefärbte, auch schwarze, bläulich, grünlich und röthlich gefärbte. — Das starke Lichtbrechungsvermögen ist eine der hervorragendsten Eigenschaften des Diamanten, da es dasjenige der gewöhnlichen durchsichtigen Körper weit übertrifft. Während der Brechungsexponent des Wassers = 1,336 ist, ist der des Diamanten = 2,47.

Die specifische Wärme des Diamanten bestimmte Regnault zu 0,14687, während er sie für den natürlichen Graphit = 0,20187, für Hohofen-Graphit = 0,19702, für Gaskohle = 0,2036, für Kohle

aus Anthracit = 0,201, für Holzkohle = 0,3415, für Thierkohle = 0,26085 fand. Diese großen Unterschiede lassen die Annahme zu, in den allotropischen Abänderungen des Kohlenstoffs dehne sich die Verschiedenheit selbst bis zu einer Ungleichheit der Atomgewichte aus. — Von den übrigen physikalischen Eigenschaften des Diamanten ist noch sein geringes Wärme- und Elektricitäts-Leitungsvermögen zu erwähnen. Letzteres steht im Widerspruche mit der etwaigen Hoffnung, den Kohlenstoff aus irgend einer Verbindung auf elektrolytischem Wege in Diamantform abscheiden zu können.

Bei Abschluß der Luft erhitzt verträgt der Diamant die höchsten Hitzegrade des Ofenfeuers, ohne sich zu verändern. Bringt man ihn jedoch in die durch einen noch weit höheren Temperaturgrad ausgezeichnete Region des elektrischen Kohlenlichtes, d. i. zwischen die einander genäherten Kohlenspitzen, durch welche sich ein starker galvanischer Strom entladet, so erleidet er unter dem Einflusse dieser hohen Temperatur eine moleculare Veränderung, er verwandelt sich in eine koaksähnliche Masse. — Unter Luftzutritt erhitzt entzündet er sich bei einer Temperatur von ungefähr 1000°, und verbrennt vollständig zu Kohlensäure, sofern dieser Hitzegrad andauert, was schon dadurch bewirkt wird, daß man ihn, nachdem die Verbrennung eingeleitet ist, sogleich in reines Sauerstoffgas bringt; sie setzt sich dann unter glänzender Feuererscheinung fort, bis der Diamant verzehrt ist. Der aus Kieselerde und Spuren von Eisenoxyd bestehende Aschenrückstand beträgt ungefähr $^1/_{10}$ Procent.

§. 75. Graphitkohlenstoff. Der als Mineral vorkommende, am allgemeinsten als Bleistiftmasse (darnach der Name Graphit von γραφω, ich schreibe) bekannte, aber auch zu verschiedenen anderen technischen Zwecken benutzte Graphit (Reißblei, Wasserblei) ist vielleicht schon den Alten bekannt gewesen; seine wirkliche chemische Natur wurde aber erst 1779 durch Scheele festgestellt, welcher aus der Umwandlung des Graphits in Kohlensäure bei der Verbrennung mittelst Salpeter folgerte, derselbe sei eine Art mineralischer Kohle, das darin enthaltene Eisen sei nur eine verunreinigende Beimengung, und auch das Gußeisen enthalte graphitischen Kohlenstoff. Letztere Annahme wurde später noch besonders dadurch bestätigt, daß aus einem kohlenstoffreichen Eisen, welches im geschmolzenen Zustande Kohlenstoff gelöst enthält, ein Theil dieser Kohle vor dem Erstarren des Eisens sich auf der Oberfläche in Form krystallinischer Graphitschuppen abscheidet, und der in dem erstarrten Eisen eingeschlossen gebliebene Theil durch Auflösen des Eisens in Salzsäure oder einem Gemische von Salzsäure und Salpetersäure isolirt werden kann. Nach seinem Vorkommen als Mineral ist der Graphit einer von den begleitenden Bestandtheilen verschiedener Urgebirgsarten, besonders des Gneißes, Glimmerschiefers, körnigen Kalksteins, auch des Porphyrs und Urthonschiefers, wo er sich bald sparsam eingemengt, bald in Nestern und Lagern reichlicher entwickelt vorfindet. Die gewöhnlichen verunreinigenden Beimengungen, deren Menge von Bruchtheilen eines Procentes bis zu mehr als der Hälfte des Gewichtes variirt, sind Eisenoxyd, Schwefelkies, Kieselerde und thonige Substanzen; sie lassen sich durch

geeignete chemische Mittel (Auskochen mit Salzsäure oder einem Gemische von Salzsäure und Salpetersäure 2c.) fast vollständig beseitigen.

In den äußeren Eigenschaften bieten verschiedene Sorten Graphit Abweichungen dar, wonach es fast scheint, als dürfte eine entschieden krystallinische und eine mehr amorphe graphitische Kohle unterschieden werden. Die Varietäten mit deutlich hervortretender krystallinischer Structur zeichnen sich durch mindere Zerreiblichkeit und einen mehr metallischen Glanz aus, gegenüber den silber- oder schwärzlichgrau gefärbten, welche ein Aggregat äußerst feiner, leicht gegeneinander verschiebbarer Partikelchen bilden. Hauptsächlich letztere Arten sind durch ihr Gefüge und sonstiges mechanisches Verhalten zu denjenigen technischen Verwendungen, welche man vom Graphit macht, nämlich als Material zu Bleistiften, feuerfesten Tiegeln, Ofenschwärze, zu Verminderung der Reibung bei Maschinentheilen, zu galvanoplastischen Zwecken 2c. besonders geeignet.

Das spec. Gewicht des Graphits ist = 2,25, seine spec. Wärme = 0,2. Im Wärmeleitungsvermögen übertrifft er den Diamantkohlenstoff, und noch mehr in dem Elektricitätsleitungsvermögen, durch welches er ein gutes Mittel abgiebt, galvanoplastisch abzuformende feste Oberflächen, indem man sie mit feinstem Graphitstaube überzieht, elektricitätsleitend zu machen.

Der Graphit zeigt sich äußerst schwer brennbar, läßt sich aber in einer durch den Sauerstoffstrom angeblasenen Flamme entzünden, und fährt dann in reinem Sauerstoffgase fort zu brennen, wenn nicht zu viel Eisenoxyd oder andere Verunreinigungen zugegen sind. Behandelt man ihn mit einem Gemische von chlorsaurem Kalium und Salpetersäure, so verwandelt er sich in gelbe, krystallinische Körper, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten (sogenannte Graphitoxyde).

§. 76. Amorphe Kohle (Kohle aus organischen Stoffen). Unterwirft man nicht flüchtige organische Stoffe, z. B. Pflanzenfaser, Zucker, Stärke, Leim 2c. der trockenen Destillation, so erleiden sie unter dem Einflusse der hohen Temperatur eine Zersetzung, wobei sich vielerlei mehr oder minder flüchtige, also aus dem Erhitzungsgefäße heraustretende Produkte bilden, während Kohle zurückbleibt. Ein Theil jener Produkte entweicht gasförmig, ein anderer Theil verdichtet sich beim Erkalten zu einem theils wässerigen, theils theerartigen Flüssigkeitsgemische. Werden die aus der erhitzten organischen Substanz hervorgehenden flüchtigen Produkte einer noch mehr gesteigerten Temperatur ausgesetzt, etwa indem man die Dämpfe durch ein starkglühendes Rohr hindurchgehen läßt, so unterliegen sie einer ferneren Zersetzung, wobei aus den Kohlenwasserstoffverbindungen Kohle abgeschieden wird, und kohlenstoffarme Gase entweichen. Die Theorie des Verbrennungsprocesses in ihrer besonderen Anwendung auf leuchtende Flammen gab uns bereits Veranlassung, die bei solchen Zersetzungen abgeschiedene Kohle als das die Leuchtkraft der gewöhnlichen Flamme Bedingende kennen zu lernen, ebenso die Abscheidung von Kohle aus dem die Flamme bildenden Gasgemenge bei unvollkommenem, nur die Verbrennung des Wasserstoffs jener Verbindungen,

nicht aber zugleich diejenige des Kohlenstoffs gestattenden Luftzutritte. Auf einer solchen unvollkommenen Verbrennung harziger, ätherisch-öliger, überhaupt kohlenstoffreicher organischer Stoffe beruht die Darstellung des Kienrußes. Ein interessantes Beispiel der Abscheidung von Kohle aus Kohlenwasserstoff dadurch, daß der Wasserstoff anderweitig gebunden wird, bietet ferner der schöne Versuch der Zersetzung von Elaylgas durch Chlor dar; bringt man an die Mündung eines Glascylinders, welcher mit einem kurz zuvor bereiteten Gemenge von 2 Raumtheilen Chlorgas und 1 Raumtheil Elaylgas gefüllt ist, einen brennenden Körper, so verbindet sich unter Feuererscheinung der Wasserstoff des Elaylgases mit dem Chlor, und indem die Verbrennungserscheinung von oben nach unten herabsteigt, folgt ihr eine dicke Wolke des aus der Verbindung als Ruß abgeschiedenen Kohlenstoffs. Selbst aus Kohlensäure kann der Kohlenstoff in dem rußartig vertheilten Zustande abgeschieden werden, indem man das Gas durch ein mäßig erhitztes Rohr hindurchgehen läßt, worin sich metallisches Kalium oder Natrium befindet, oder indem man Phosphordämpfe über erhitztes kohlensaures Kalium, resp. Natrium, leitet.

Die in der Natur vorkommenden kohligen Substanzen organischen Ursprungs, wenn sie auch nach ihrem äußeren Ansehen und nach der Unlöslichkeit in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln an die aus Verkohlungsprocessen hervorgegangene organische Kohle erinnern, enthalten doch noch zu viel von den übrigen Elementarbestandtheilen organischer Körper, um zu den Kohleformen gezählt werden zu dürfen. Dem reinen Kohlenstoff am nächsten, wenn man von den beigemischten unorganischen Stoffen absehen darf, kommt die Anthracitkohle. Unter Anthracit oder Kohlenblende versteht man die älteste und darum in der Zersetzung der ursprünglichen organischen Substanz am weitesten vorgeschrittene Steinkohle des Uebergangsgebirges, auch wohl Gebilde der eigentlichen Steinkohlenformation des Flötzgebirges, welche in chemischer Beziehung, d. i. in dem auf 90 bis 98 Procent gesteigerten Kohlenstoffgehalt den Anthraciten des Uebergangsgebirges ähnlich sind. Anthracit, an welchem die charakteristischen Eigenschaften am stärksten ausgeprägt sind, bildet eisen- bis sammtschwarze Massen von glänzendem, muscheligem Bruch, 1,7 spec. Gew., in der Härte zwischen Gyps und Kalkspath stehend. Der geringe Gehalt an Wasserstoff und die dichte Beschaffenheit bedingt, daß er schwieriger als Steinkohle und mit viel schwächerer Flamme brennt, auch beim Erhitzen nur wenig brenzliche Produkte (Rauch, Theer und Gase) liefert. — Die Steinkohle oder Schwarzkohle ist das Produkt eines durch Myriaden von Jahren fortgesetzten Vermoderungsprocesses, zu welchem zusammengehäufte Pflanzenmassen das Material lieferten. Das Chemische dieses Processes, soweit wir überhaupt darüber zu urtheilen im Stande sind, kann hier nicht näher besprochen werden, da zum Verständniß derselben ein tieferes Eingehen in die organische Chemie erforderlich ist. Aus dem Umstande, daß die Steinkohlenflötze in den danach benannten, in manchen Ländern über Hunderte und Tausende von Quadratmeilen ausgedehnten Gebirgsformationen sich auf große Flächenräume ausdehnen und in vielfach sich wiederholenden

Schichten übereinander liegen, läßt sich auf eine Ueppigkeit der Vegetation zur Zeit der Steinkohlenflora schließen, welche alle übrigen Perioden der Entwickelung der Erdoberfläche weit übertrifft. Der elementaren Zusammensetzung nach unterscheidet sich die Steinkohle von der trockenen Substanz des Pflanzenkörpers im Allgemeinen durch einen relativ viel größeren Gehalt an Kohlenstoff und durch bedeutend geringeren Sauerstoffgehalt. Während die trockene Substanz des Holzes in 100 Gewichtstheilen ungefähr aus 50 Kohlenstoff, 6 Wasserstoff und 44 Sauerstoff besteht, enthält die Steinkohle zwischen 76 und 90 Procent Kohlenstoff, 5 bis 6 Wasserstoff und 5 bis 18 Sauerstoff, Anthracit 90 bis 98 Procent Kohlenstoff, 1 bis 3 Wasserstoff und 1 bis 3 Sauerstoff. Außerdem enthält alle Steinkohle etwas Stickstoff, woher der Gehalt ihrer theerartigen und wässerigen Produkte der trockenen Destillation an Ammoniak und organischen Stickstoffverbindungen rührt. An variablen Beimengungen sind Schwefelkies, Kieselerde, Kalk und andere mineralische Stoffe zu bemerken. Ebenso wie die procentische Zusammensetzung variirt bei den verschiedenen Steinkohlen Ansehen, Structur, Dichtigkeit (das spec. Gew. zwischen 1,3 und 1,6) und das Verhalten im Feuer, besonders ob sie beim Erhitzen zusammenbacken und sich aufblähen oder zusammensintern oder auseinanderfallen, ob sie bei der trockenen Destillation mehr oder minder theerartige Produkte und Gase liefern, ob letztere an leuchtenden Bestandtheilen mehr oder minder reich sind ꝛc. Man unterscheidet Glanzkohle, Grobkohle, Faserkohle, Kannelkohle, Rußkohle, Schieferkohle, auch wohl fette und magere Kohle, ferner Backkohle, Sinterkohle und Sandkohle. — Bei weitem jünger dem Alter nach, nämlich der Tertiärformation angehörig und daher auch theils viel deutlicher die pflanzliche Structur verrathend, theils in der chemischen Zusammensetzung sich weniger von dem Holze unterscheidend als die Steinkohle ist die Braunkohle mit ihren zahlreichen Abänderungen, in welchen, was äußere Beschaffenheit und chemische Zusammensetzung betrifft, alle Uebergänge von der Steinkohle bis zum Torf und anderen jüngsten pflanzlichen Verwesungsprodukten herab repräsentirt sind. Den durchschnittlichen Gehalt der Braunkohle an Kohlenstoff kann man zu 57 bis 70 Procent, den Wasserstoffgehalt von 5 bis 6, den Sauerstoffgehalt von 23 bis 35 Procent annehmen.

§. 77. Die Eigenschaften der organischen Kohle sind von den Materialien und der Art ihrer Verkohlung so sehr bedingt, daß eine Charakterisirung derselben im Allgemeinen nur insofern zulässig ist, als es sich um gewisse specifische Verschiedenheiten von Diamant- und Graphit-Kohlenstoff handelt. Bei einzelnen Formen des aus organischen Verbindungen durch hohe Temperatur abgeschiedenen Kohlenstoffs verschwindet die Verschiedenheit von der Graphitkohle so sehr, daß es fast scheint, als könne überhaupt keine scharfe Grenzlinie zwischen beiden gezogen werden, außer in Bezug auf die Krystallinität des Graphits gegenüber der amorphen Beschaffenheit der organischen Kohle, und auch hierüber dürften noch Zweifel erhoben werden, wenn man nicht geradezu annehmen will, alle amorphe Kohle gehe durch Einwirkung höherer Glühhitzegrade in

die graphitische Modification über. Je niedriger die Temperatur, bei welcher die Abscheidung der Kohle aus organischen Stoffen stattfindet, um so mehr treten Verschiedenheiten gegen den Graphit sowohl in den physikalischen Eigenschaften derselben wie auch nach einzelnen chemischen Beziehungen hervor; das specifische Gewicht, die Härte, das Elektricitäts- und namentlich das Wärme-Leitungsvermögen sind geringer, die specifische Wärme dagegen, desgleichen das Vermögen, Gase zu verdichten und aus Flüssigkeitsgemischen einzelne Gemengtheile durch Adhäsionswirkung abzuscheiden, gesteigert, ferner die Farbe dunkler, die Entzündlichkeit größer, und ebenso auch die Eigenschaft, durch Erwärmen mit Salpetersäure zu einer in Alkalien löslichen Substanz umgewandelt zu werden, stärker hervortretend.

Bisher ist es noch nicht gelungen, ganz reine Kohle aus organischen Verbindungen abzuscheiden, denn die reinsten Kohlen, wie Zuckerkohle, Gaskohle, Ruß u. s. w. enthalten stets noch Wasserstoff sowie Sauerstoff, und, wenn der zu ihrer Darstellung benutzte Körper stickstoffhaltig war, auch Stickstoff.

Mit den besonderen Eigenschaften der verschiedenen Sorten organischer Kohle, ebenso mit ihren technischen und ökonomischen Beziehungen machen wir uns am besten dadurch bekannt, daß wir sie einzeln einem eingehenden Studium unterwerfen, und finden dadurch zugleich mehrfältige Veranlassung zu Betrachtungen von allgemeinerem wissenschaftlichen und praktischen Interesse.

§. 78. **Holzkohle.** Beim Holze kommen in Bezug auf die Eigenthümlichkeit der aus demselben durch Erhitzen hervorgehenden Kohle zunächst weniger die elementare Zusammensetzung, als die näheren Bestandtheile desselben und die Art, wie sie sich unter Einwirkung höherer Temperaturgrade verhalten, und sodann seine Structurverhältnisse in Betracht. Seine Hauptbestandtheile sind Cellulose und Lignin (letzteres vielleicht auch nur Cellulose), außerdem geringe Mengen von Residuis aus dem Safte und den festen Ablagerungen des Zellinhaltes (Dextrin, Stärke, Harze, Farbstoffe, Eiweiß, Salze ꝛc.). Die Cellulose ist der formbildende Bestandtheil, in dessen Substanz die übrigen eingebettet sind. Ihre Menge beträgt 48 bis 58 Procent vom Gewichte des bei 100° getrockneten Holzes. Sie zeichnet sich vor anderen organischen Stoffen dadurch aus, daß sie alle durch Erhitzung bedingten Zersetzungsphasen durchmacht, ohne zu schmelzen; ein Verhalten, welches als Prüfungsmittel benutzt werden kann, um in zweifelhaften Fällen nachzuweisen, ob ein Stoff, welcher nach seiner Zusammensetzung und den Reactionen gegen Schwefelsäure und Jod oder Chlorzink — Jodkalium — Jod sich wie Cellulose verhält, diese wirklich ist. Daher bewahren Cellulosegebilde beim Verkohlen nicht nur die allgemeinen Formumrisse, sondern selbst die feinere mikroskopische Structur, um so vollkommener, je reiner sie sind, je weniger ihnen schmelzbare und beim Erhitzen sich aufblähende organische Substanzen beigemischt sind. Befinden sich solche Stoffe den aus Cellulose gebildeten pflanzlichen Zellwandungen und deren Verdickungsschichten mehr ein- als aufgelagert, wie dies in dem Holzkörper

mit dem Lignin der Fall ist, so bleiben sie beim Verkohlen an die Form der Cellulosekohle gebunden. Daher erklärt es sich, daß die Holzkohle noch mehr oder minder annähernd und bis zu den mikroskopischen Details die Form und Structur des Holzes zeigt. An der Bruchfläche eines Holzkohlenstückes kann man schon mit bloßem Auge noch die Jahresringe, Markstrahlen und die Querschnitte der größeren Gefäße, und an einem dünnen Quer- oder Längsschliffe unter dem Mikroskope viele Einzelnheiten von der feineren Structur des Holzes unterscheiden. Um die mikroskopischen Details der Holzzellen in der Kohle am genauesten wiederzuerkennen, müssen die Pflanzenzellen vor der Verkohlung durch ein die Cellulose intact lassendes Maceriren mit oxydirenden Gemischen und Erschöpfung des Rückstandes mit Lösungsmitteln, welche die Oxydationsprodukte ausziehen, behandelt sein. Unterwirft man sie dann bei allmälig gesteigerter Hitze in einem Strome von Wasserstoffgas der trockenen Destillation, so bleibt eine Kohle zurück, welche in überraschender Weise ein treues Abbild der ursprünglichen organischen Structur ist. Dünnwandige Zellen solcher Kohle erscheinen unter dem Mikroskope nicht schwarz und undurchsichtig, wie man sich sonst die Kohle denkt, sondern durchscheinend mit bräunlichgelber Färbung, und einzelne sogar vollkommen farblos.

Die procentische Ausbeute an Kohle aus einem bestimmten Quantum Holz ist hauptsächlich von dem mehr oder minder vollkommenen Abschlusse der Luft, von der Verkohlungstemperatur, ferner davon, ob ein höherer Hitzegrad gleich zu Anfang einwirkt oder die Hitze erst mit fortschreitender Zersetzung des Holzes gesteigert wird, auch von dem Feuchtigkeitsgehalte des Holzes beim Beginn des starken Erhitzens abhängig. Karsten erhielt von 21 verschiedenen lufttrockenen Holzsorten (mit 20 Procent hygroskopischer Feuchtigkeit) bei langsamer Verkohlung 25 bis 28 Procent, bei rasch gesteigerter Hitze dagegen nur 12 bis 16 Procent Kohle, d. i. resp. 62,5 bis 70, und 30 bis 40 Procent des in dem lufttrockenen Holze enthaltenen Kohlenstoffs, welcher durchschnittlich zu 40 Procent veranschlagt werden kann. Diese verschiedene Ausbeute erklärt sich daher, daß bei geringeren Hitzegraden ein großer Theil des Wasserstoffs und Sauerstoffs in dem Holze sich zu Wasser combinirt, während beide Elemente bei hohen Temperaturen in chemische Wechselwirkung mit Kohlenstoff tretend, Veranlassung zur Bildung größerer Mengen von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen 2c. geben. — Eine ausführlichere vergleichende Untersuchung über die Ausbeute an kohligem Rückstande und die Zusammensetzung desselben je nach der bei der Verkohlung angewandten Temperatur hat Violette mit Faulbaumholz angestellt, indem er bei dieser Arbeit zunächst die Anwendbarkeit der Kohle zur Schießpulverfabrikation im Auge hatte. Er fand, daß das Holz bei 150° das hygroskopische Wasser vollständig verliert und erst jenseits dieser Temperatur anfängt, sich zu zersetzen. Die bei 280° gewonnene Kohle enthält noch viel Wasserstoff und Sauerstoff, ist aber zerreiblich, rothbraun gefärbt (daher Rothkohle genannt) und ist zu manchen technischen Zwecken entweder werthvoller als die bei höheren Temperaturen

gewonnene Schwarzkohle, oder dieser wenigstens gleichwerthig. Vermöge ihres Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes giebt sie stärker erhitzt noch viel brenzliche Dämpfe, und brennt daher auch angezündet mit Flamme. Von 350° an erhält man schwarzgefärbte Kohle. Mit Steigerung der Temperatur wird das Produkt ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff, dabei dichter und härter, bis sich die Kohle bei der Schmelzhitze des Platins zwar noch nicht frei von Wasserstoff und Sauerstoff, aber metallhart und klingend zeigt.

Während die Ausbeute an Kohle durchschnittlich zu 22 Procent vom Gewichte des Holzes veranschlagt werden kann, beträgt sie dem Volum nach 50 bis 60 Procent. Das scheinbare spec. Gewicht der Kohle ist daher bedeutend geringer als dasjenige des Holzes; für die Kohle der meisten Holzarten beträgt es zwischen 0,15 und 0,2. Das absolute Gewicht eines preußischen Kubikfußes Kiefernholzkohle hat man zu 5,5 bis 5,8 Kilogramm, dasjenige der Kohle von Eichen- und Buchenholz zu 7 bis 7,5 Kilogramm bestimmt, während der Kubikfuß Kiefernholz 12,5 Kgr., Eichen- und Buchenholz 20 Kgr. wiegt. Das wirkliche spec. Gew. der Holzkohle vergrößert sich mit Steigerung der Verkohlungstemperatur. Während dasselbe bei einer Verkohlungstemperatur von 250° = 1,413 betrug, war es bei einer solchen von 1520° auf 1,869 gestiegen. Bei dem Schmelzpunkte des Platins dargestellte Holzkohle ergab das spec. Gew. = 2,002, geglühter Kienruß 2,3. — Den Härtegrad der Holzkohle darf man nicht nach ihrer Leichtzerreiblichkeit beurtheilen, da diese von der zelligen Structur sowie von der Dünnwandigkeit und Sprödigkeit der Zellen abhängig ist. Daß die Härte selbst der gewöhnlichen Kohle nicht gering sei, geht aus der Benutzung des Kohlenpulvers zum Poliren der Metalle hervor. Durch heftiges Glühen steigert sie sich bis zu derjenigen der Gaskohle, welche Glas ritzt. — Die bei geringeren Hitzegraden (zwischen 150° und 300°) dargestellte Kohle gehört zu den schlechtesten Wärmeleitern, und leistet in dieser Beziehung, also als oft benutztes und vielempfohlenes Mittel, Stoffe und Räume vor der Ausgleichung ihrer Temperatur gegen die Umgebung zu schützen, noch mehr vermöge der zelligen Structur, wodurch sich die Holzkohle auszeichnet, oder durch die feine Zertheilung der staubförmigen Kohlenformen. Das Wärmeleitungsvermögen nimmt mit dem Hitzegrade, welchem die Kohle ausgesetzt war, rasch zu, und steigt bis zu $^2/_3$ von derjenigen des Eisens.

Vermöge der feinzelligen Structur bietet die Holzkohle im Verhältniß zu ihrem Volumen eine sehr große Oberfläche dar. Nehmen wir den Durchmesser des Lumens der einzelnen Zellen zu durchschnittlich 0,05 Millimeter an, und die Dicke der je zwei Zellen trennenden Wandung zu $^1/_{10}$ des Lumens, so repräsentiren die Wandungen sämmtlicher Zellen in einem Cubikcentimeter Kohle eine Fläche von 87480 Quadratmillimeter, für 1 Liter Holzkohle (dem Gewichte nach höchstens 200 Gramm) berechnet sich die Oberfläche als das 1000fache, also = 87,48 Quadratmeter. — Es ist leicht begreiflich, daß überall, wo mechanische oder chemische Wirkungen von der Anziehung fester Oberflächen gegen

Gase, Flüssigkeiten oder in Flüssigkeiten gelöste feste Stoffe ausgehen, ein derartiger durch ein bestimmtes Volumen oder Gewicht der betreffenden festen Substanz erreichbarer Effect von der Größe der Oberfläche, welche sie repräsentirt, abhängig sein müsse, mag nun die Vergrößerung der Oberfläche durch zellige Anordnung oder durch anderweitige feine Zertheilung des festen Körpers bedingt sein. Eine einfache geometrische Betrachtung zeigt, in welchem Verhältniß mit der Zerkleinerung eines Körpers die Oberfläche wächst. Die acht kleinen Würfel, welche aus der Halbirung der Seiten eines großen Würfels hervorgehen, haben zusammengenommen eine doppelt so große Oberfläche als der ganze Würfel. Diese Verdoppelung wiederholt sich bei jeder neuen Theilung und ergiebt bei der zwanzigsten Theilung schon die mehr als millionenfache Gesammtfläche.

Nicht nur von der Größe, sondern auch wesentlich von der Beschaffenheit der Oberfläche hängt die Adhäsionswirkung der Kohle gegen Gase und Flüssigkeiten ab. Dies zeigt sich besonders darin, daß sie an Wirksamkeit verliert nach Maßgabe der höheren Temperatur, welcher sie ausgesetzt war. Nach den Versuchen, welche Violette an Faulbaumholzkohle anstellte, absorbirt dieselbe aus feuchter Luft 7 Procent Wasser, wenn sie bei 250° dargestellt ist, 6 Procent, wenn die Verkohlungstemperatur 350° war, 4 Procent, wenn die Verkohlung bei 430° und 2 Procent, wenn sie bei 1500° stattgefunden hat. Die Gewichtszunahme durch den absorbirten Wasserdampf betrug in allen Fällen doppelt so viel bei pulverisirter Kohle als bei Kohlenstücken. Unverkohltes, bei 150° getrocknetes Holz nahm 21 Procent seines Gewichtes Wasser auf. Entsprechend der Menge von Wasserdampf, welche eine bestimmte Kohlensorte absorbirt, und der Schnelligkeit, womit dies geschieht, findet eine Wärmeentwickelung statt, welche so gesteigert sein kann, daß fein pulverisirte, scharf getrocknete Kohle an die Luft gebracht sich bis zur Entzündung erhitzt, wie dies in Pulverfabriken schon vorgekommen ist. — Ebenso wie Wasserdampf werden auch andere, und am meisten die coërciblen Gase durch Kohle absorbirt. Besonders wirksam zeigt sich in dieser Beziehung die Kohle von Buchsbaumholz, da dieses Holz sich durch Feinzelligkeit und durch Mangel an solchen Beimengungen auszeichnet, welche beim Erhitzen schmelzen und durch Bildung blasiger glänzender Kohle eine Ausfüllung der Zellenräume verursachen. Nach de Saussure's Versuchen verschluckte 1 Volum frisch ausgeglühter Buchsbaumkohle bei + 10 bis 13° C. und 724 Millimeter Barometerstand binnen 24 bis 36 Stunden:

	Volumina
Ammoniakgas	90
Salzsäuregas	85
Schwefligsäuregas	65
Schwefelwasserstoffgas	55
Stickstoffoxydulgas	40
Kohlensäuregas	35
Kohlenoxydgas	9,42

Sauerstoffgas	9,25
Stickstoffgas	7,5
Wasserstoffgas	1,75

Eichenholzkohle absorbirte nach Lassaigne das 37fache, Birkenholzkohle das 23fache, Torfkohle das 15fache ihres Volums Ammoniakgas. — Hat die Kohle erst an der Luft gelegen, so zeigt sich ihr Absorptionsvermögen gegen Gase schon wegen des Wasserdampfes, den sie aufgenommen hat, sehr vermindert. Auch durch Pulverisiren vermindert sich dasselbe in Bezug auf die genannten Gase, während man in Bezug auf Wasserdampf die entgegengesetzte Beobachtung gemacht hat. Dieser Unterschied erklärt sich vielleicht dadurch, daß de Saussure bei seinen Versuchen mit pulverisirter und nicht pulverisirter Kohle dieselbe nicht gleich aus dem geglühten Zustande in die betreffenden Gase brachte, sondern nur nachdem sie durch die Luftpumpe luftleer gemacht waren. Die Temperatur, bei welcher die Kohle mit dem zu absorbirenden Gase in Berührung gebracht ist, influirt sehr auf die Reichlichkeit der Absorption, diese vermindert sich mit Zunahme der Temperatur, und das bei geringer Temperatur absorbirte Gas wird durch Erhitzen wieder ausgetrieben. — Wenn Kohle das 90fache ihres Volums Ammoniakgas verschluckt, so muß man annehmen, daß ein großer Theil des Gases darin tropfbarflüssige Form annimmt, da Ammoniakgas bei + 16°,3 schon durch einen Druck von 7 Atmosphären, also durch Zusammendrückung auf $^1/_7$ seines Volums tropfbarflüssig wird. Dasselbe gilt auch von den übrigen coërciblen Gasen mehr oder weniger. Es ist nur in dieser Beziehung zu bemerken, daß obige Absorptionszahlen nicht in directem Verhältnisse zu der Zusammendrückbarkeit der betreffenden Gase stehen, da z. B. Schwefligsäuregas bei 0° schon durch einen Druck von 2 Atmosphären tropfbarflüssig wird, Salzsäuregas aber, welches von der Kohle reichlicher verschluckt wird, bei derselben Temperatur einen Druck von 26 Atmosphären erfordert. — An dem Schwefelwasserstoff haben wir ein Beispiel eines starkriechenden Gases, welches dadurch, daß es von der Kohle reichlich absorbirt wird, aus einem mit diesem Gase verunreinigten Luftgemische durch Kohle zum Verschwinden gebracht wird. In ähnlicher Weise wirkt Kohle auch auf andere riechende Gase und Dämpfe, und es motivirt sich daraus ihre mit Recht empfohlene Anwendung als Luftreinigungsmittel. Ebenso wie riechende werden auch andere der Gesundheit nachtheilige Gase von Kohle absorbirt; sie kann daher als Schutzmittel gegen Einathmung miasmatischer Luft dienen, indem man mit Kohlenpulver gefüllte Kissen vor Mund und Nase bindet, und so genöthigt ist, nur Luft, welche bei ihrem Durchgange durch Kohle gereinigt ist, einzuathmen. Auf Gase, welche sich in Wasser oder andern Flüssigkeiten gelöst befinden, zeigt Kohle die gleiche Wirkung, nur in dem Verhältniß geschwächt, wie die Adhäsionswirkung gegen die Flüssigkeit selbst prävalirt. Wenn man aber erwägt, daß die Menge des übelriechenden Gases in einer damit inficirten Flüssigkeit, z. B. in fauligem Wasser nur sehr klein zu sein braucht, um doch die Geruchsorgane stark zu

afficiren, so ist leicht begreiflich, daß schon geringe Mengen Kohle genügen können, solches Wasser geruchlos zu machen.

Bei der Absorption der Gase durch Kohle wird eine beträchtliche Menge von Wärme frei und zwar mehr als die Wärmemenge beträgt, welche gebunden wird, wenn dieselbe Menge des durch Druck verflüssigten Gases wieder Gasgestalt annimmt.

Der von der Kohle absorbirte Sauerstoff übt nach de Saussure eine gewisse chemische Wirkung aus, indem er die Bildung von Kohlensäure veranlaßt und andere zugleich absorbirte oxydirbare Gase oxydirt. Die Aufnahme von Sauerstoffgas setzt sich so lange fort, bis sich, wozu aber ein langer Zeitraum erforderlich ist, das Maximum der von der Kohle verschluckbaren Kohlensäure gebildet hat. Man darf daher annehmen, daß Kohle, welche an der Luft gelegen hat, viel mehr Kohlensäure absorbirt enthält, als sie direct aus der Luft hätte aufnehmen können. Ist Kohle in einem abgeschlossenen Raume mit einer entsprechenden (nicht zu großen) Menge von atmosphärischer Luft in Berührung, so verschwindet das Sauerstoffgas und es bleibt nur der Stickstoff übrig. Bietet man der Kohle ein Gemenge von atmosphärischer Luft und Schwefelwasserstoffgas zur Absorption dar, so wird letzteres unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel zersetzt, indem in Berührung mit der Kohle der atmosphärische Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs verbindet.

Die antiseptische Kraft der Kohle ist eine mehr scheinbare als wirklich begründete. Wenn man beobachtet, daß faulende thierische Substanzen oder fäulnißfähige Gemische in Berührung mit Kohle geruchlos werden, resp. bleiben, so kann dies leicht für ein Zeichen des durch die Kohle unterdrückten Fäulnißprocesses genommen werden, und wird auch gewöhnlich so gedeutet. Bei näherer Untersuchung findet man jedoch, daß die Zersetzung der organischen Substanz nicht sistirt ist, sondern meistens nur die stinkenden Zersetzungsproducte von der Kohle absorbirt werden, oder die Art der Zersetzung insofern eine Modification erleidet, als die Kohle durch Absorption der Fäulnißprodukte und indem sie die Oxydation derselben disponirt, das Hemmniß der directen Uebertragung atmosphärischen Sauerstoffs auf die faulende Substanz beseitigt. Auf diese Weise kann sie auch den Angriff faulender Substanzen auf lebende organische Körper abwehren und Fäulnißfermente unschädlich machen. Es läßt sich also recht wohl denken, daß es Grund hat, wenn man von ihr rühmt, sie sei ein vorzügliches Mittel, Sämereien keimfähig zu erhalten, ebenso daß bei der Cultur von Topfgewächsen die Beimischung von Kohle zu der Erde im Blumentopfe nicht nur durch ihre mechanischen Wirkungen, nämlich durch Lockerung und als Filter zum schnelleren Abfließen des überschüssigen Wassers sich nützlich erweist, sondern auch durch Abwehrung des schädlichen Einflusses von Fäulnißprocessen auf die Pflanzenwurzeln. Der Schimmelbildung scheint die Kohle nicht entgegenzuwirken; Schulze hat wenigstens in dieser Beziehung nie einen günstigen Erfolg von ihrer Anwendung beobachtet, vielmehr oft Gelegenheit gehabt, sich davon zu überzeugen, daß feuchte Kohle, besonders wenn sie phosphor-

saure Salze beigemischt enthält, ein sehr günstiger Herd für die Entwickelung aller Arten von Pilzvegetation ist. — Das Ankohlen des unteren Endes von Holzpfählen, um dieselben vor Vermoderung im feuchten Erdboden zu schützen, ebenso das Ankohlen der inneren Fläche von Wassergefäßen, um das Wasser darin rein zu erhalten und das Holz vor zu rascher Zerstörung zu sichern, ist ein allbekanntes und allbewährtes Mittel, dessen Wirkung jedoch sich weniger aus der antiseptischen Kraft der Kohle selbst, als vielmehr aus den bei der Verkohlung sich bildenden und in das Innere des Holzes eindringenden brenzlichen Dämpfen erklärt.

In Berührung mit Flüssigkeitsgemischen, d. h. sowohl Gemischen verschiedener Flüssigkeiten als Auflösungen fester Substanzen in denselben, macht sich die ungleiche Anziehungskraft der Kohle gegen die einzelnen Gemengtheile der Lösung dadurch geltend, daß sie dieselben dem Gemische entzieht. Auf diese, für praktische Zwecke so höchst erfolgreich gewordene Thatsache hat zuerst Lowitz in Petersburg 1785 aufmerksam gemacht, nachdem das Absorptionsvermögen der Kohle gegen Gase schon 1777 durch Fontana entdeckt war. Lowitz stellte seine Versuche mit Holzkohle an, und beschränkte sie hauptsächlich auf die reinigende Wirkung der Kohle gegen schmutzige und übelriechende Flüssigkeiten. Figuier wies 1810 nach, daß thierische Kohle in vielen Fällen weit kräftiger wirkt. Dieser Gegenstand soll daher in dem Abschnitte von der Thierkohle eingehender behandelt werden.

Von dem besonderen chemischen Verhalten der Holzkohle gegenüber anderen organischen Kohlenformen ist nur wenig zu sagen. Die Temperatur, wobei sich die Kohle an der Luft entzündet, und welche daher auch zum Fortbrennen unterhalten werden muß, ist um so höher, bei je höherer Temperatur die Verkohlung stattgefunden hat. Bei 260 bis 280° dargestellte Kohle entzündet sich bei 340 bis 360°, die Entzündungstemperatur der bei 290 bis 350° dargestellten Kohle liegt zwischen 360 und 370°, war die Verkohlungstemperatur 432°, so ist die Entzündungstemperatur 400°, die bei 1000 bis 1500° dargestellte Kohle entzündet sich bei 600 bis 800°, die beim Schmelzpunkt des Platins dargestellte Kohle verlangt die Schmelzhitze des Kupfers, um sich zu entzünden. Auch die Temperatur, wo die Kohlen den Salpeter zersetzen, ist je nach dem Hitzegrade, bei welchem sie dargestellt sind, eine verschiedene: war die Verkohlungstemperatur nicht über 400°, so zersetzen sie den Salpeter schon bei 400°, bei 1000 bis 1500° dargestellte Kohlen zersetzen dagegen den Salpeter erst bei der Temperatur der dunklen Rothglühhitze.

Der Vorzug der Kohle als Brennmaterial vor dem unverkohlten Holze liegt theils darin, daß sie ohne Rauch und Flamme brennt, und daher in allen Fällen, wo Beides vermieden werden muß, ausschließlich anwendbar ist, theils in dem größeren Wärmeeffecte, welchen sie bei unmittelbarer Berührung mit dem zu erhitzenden Körper giebt. Vor Coaks hat sie den Vorzug der leichten Brennbarkeit und des geringeren Gehaltes an Beimengungen unorganischer Stoffe, besonders derjenigen, welche für manche technische Processe nachtheilig sind. — Bei metallur-

gischen Operationen dient die Kohle theils als Brennstoff, welcher den nöthigen Hitzegrad hervorbringt, theils als Reductionsmittel.

Die Darstellung der Holzkohle geschieht entweder unter Mitwirkung des Zutritts der Luft, und zwar in Meilern, Haufen, Gruben oder Meileröfen; oder so daß das Holz von dem Zutritte der Luft ganz abgeschlossen ist, also in Retorten oder einem System von Cylindern, deren Wandungen durch ein besonderes Feuer von außen her erhitzt werden; oder mittelst eines mit dem zu verkohlenden Holze gefüllten Ofens (der Schwarz'sche Ofen), durch welchen die von zwei oder mehreren Feuerungsherden kommenden heißen (des Sauerstoffs beraubten) Gase hindurchgeleitet werden; oder durch überhitzten Wasserdampf. — Bei der Meilerverkohlung und den verwandten Verkohlungsarten giebt das zu verkohlende Holz selbst durch partielle Verbrennung der aus demselben entwickelten brennbaren Gase und Dämpfe, und zwar innerhalb des die zu verkohlenden Holzmassen einschließenden Raumes, die nöthige Verbrennungshitze. Bei der Verkohlung in Retorten, Cylindern oder besonderen Oefen ist die Gewinnung der Kohle dem Zwecke der Gewinnung flüchtiger Verkohlungsprodukte (Theer und Holzessig) untergeordnet. Die Verkohlung durch überhitzten Wasserdampf geschieht hauptsächlich, um ein Produkt zu gewinnen, welches sich durch die Eigenschaften der bei möglichst niederer Verkohlungshitze gewonnenen Kohle auszeichnet.

§. 79. Die Torfkohle. Die Verbreitung von Torfmooren über ganze Länderstrecken und das so häufig vorkommende Verhältniß, daß große Flächen solchen Torflandes weder landwirthschaftlich, noch forstlich, noch durch technische Verwendung des Torfes als Brennmaterial mit Vortheil ausgenutzt werden können, hat wiederholt zu Versuchen Veranlassung gegeben, den Torf durch Verkohlung in ein die Aufbewahrung und Versendung erleichterndes und zu metallurgischen oder andern technischen Zwecken anwendbares werthvolleres Produkt umzuwandeln. Diese Versuche sind bis jetzt meistens erfolglos geblieben, und schon vermöge des einen Umstandes, daß der Gehalt des Torfes an aschegebenden Bestandtheilen meistens nicht unter 3 bis 5 Procent, häufig sogar noch weit mehr beträgt, darf man sich, wenigstens bei den gewöhnlichen Torfarten, keinen großen Erwartungen hingeben, wenn auch das Technische des Verkohlungsprocesses noch so sehr vervollkommnet werden sollte. Da nämlich der lufttrockene Torf eine Ausbeute von durchschnittlich nicht mehr als 20 bis 25 Procent Kohle giebt, so ist der procentische Gehalt dieser Kohle an mineralischer Substanz gegen denjenigen des unverkohlten Torfes auf das Vier- oder Fünffache gesteigert, so daß also, wenn ein Torf 5 Procent unorganische Stoffe enthält, die aus ihm gewonnene Kohle 20 resp. 25 Procent Asche geben muß, oder wenn er wohl gar 10 Procent enthielt, die Aschenmenge seiner Kohle sich auf 40 bis 50 Procent steigert, Quantitäten, welche die Verwendbarkeit solcher Kohle sehr erschweren.

Die Torfkohle zeigt meistens dieselben Formumrisse und Structur, wie die Torfmasse selbst, aus welcher sie dargestellt ist, und bietet daher in dieser Beziehung, ebenso wie auch in der Festigkeit nach Maßgabe der

verschiedenen Torfarten eine große Mannigfaltigkeit dar, ist jedoch gewöhnlich bröckliger als der unverkohlte Torf. Das Volumen des Torfs vermindert sich beim Verkohlen ungefähr um die Hälfte. Da der auf gewöhnliche Weise gewonnene, also namentlich nicht durch starke Pressung verdichtete Torf von lockerer Beschaffenheit ist, so kann auch die Torfkohle im Allgemeinen nur leicht und locker sein; es erklärt sich daraus eine ihrer guten Seiten, nämlich die Leichtentzündlichkeit. Das durch die Erfahrungen am Plättfeuer und an den mit Torfkohle geheizten Kohlenbecken allgemein bekannte leichte Fortbrennen derselben selbst bei verhältnißmäßig bedeutendem Aschengehalte ist außerdem durch die Beschaffenheit dieser Asche, nämlich das Vorherrschen von kohlensaurem Calcium und anderen bei der Verbrennungshitze nicht schmelzenden unorganischen Bestandtheilen bedingt.

Von großer Bedeutung für das landwirthschaftliche Interesse kann die Ausnutzung der bei der Verkohlung des Torfes auftretenden Nebenprodukte werden; auch sind sie schon in einzelnen torfreichen Ländern Gegenstand einer besonderen, allerdings zunächst mehr rein technischen Industrie, durch welche man unerschöpfliche Torflager nutzbringend zu machen versucht hat. Ebenso wie andere organische Stoffe giebt auch der Torf bei der trockenen Destillation condensirbare Produkte von theils theerartiger, theils wässeriger Beschaffenheit. Die Ausbeute an Theer beträgt 3 bis 6 Procent und darüber vom Gewicht der trockenen Torfmasse. Der Theer, namentlich von den schwärzeren Torfarten, ist reich an Substanzen, welche durch fractionirte Destillation und durch Anwendung chemischer Reinigungsmittel in flüchtige (photogenartige) und minder flüchtige (paraffinartige) Leuchtmaterialien gesondert werden können, das wässerige Destillationsprodukt, dessen Menge je nach dem Feuchtigkeitsgehalte des lufttrockenen Torfes von 10 bis 20 Procent schwankt, zeichnet sich durch einen bemerkenswerthen Gehalt an Ammoniak und andern stickstoffhaltigen organischen Verbindungen aus. Torfarten, welche annähernd 2 Procent Stickstoff enthalten, gehören nicht zu den Seltenheiten. Nähme auch nur die Hälfte des Stickstoffs die Form ammoniakalischer Verbindungen an, so müßten diese in dem Theer und in dem wässerigen Destillate wiederzufinden sein. Aus dem Theer lassen sie sich durch Schütteln desselben mit verdünnter Schwefelsäure ausziehen; in der wässerigen Flüssigkeit sind sie direct nachweisbar, und meistens so reichlich darin enthalten, daß die durch den trockenen Destillationsproceß zugleich gebildeten Säuren (Essigsäure ꝛc.) von dem Ammoniak übersättigt sind, das wässerige Destillat also alkalisch reagirt. Die Summe des freien und gebundenen Ammoniaks, welche Schulze in einem solchen Destillate fand, betrug bei einer Anzahl mit verschiedenen Torfarten angestellter Versuche zwischen 0,75 und 2,6 Procent.

Daß der Schornsteinruß von Torffeuerung ammoniakhaltig sei, ist längst bekannt und die Ausbeutung des auf diese Weise verloren gehenden Ammoniaks schon von verschiedenen Seiten angeregt worden. Das im Großen ausgeführte Brennen moorigen Landes, um es für landwirthschaftliche Cultur ertragsfähig zu machen, führt mit dem bekanntlich viele

Meilen weit in der Atmosphäre sich verbreitenden Rauche auch die in diesem enthaltenen Ammoniakdämpfe mit fort, ist also als Verwüstung stickstoffhaltiger Substanz, welche Düngungszwecke erfüllen könnte, anzusehen. Es ist hier nicht der Ort, auf die Sitte des Moorbrennens überhaupt einzugehen, da sich dieselbe hoffentlich bald überlebt haben wird, eine Hoffnung, deren Erfüllung der so segensreichen Thätigkeit des „Vereins gegen das Moorbrennen" in erster Reihe zu danken sein wird.

Der Vollständigkeit halber sind hier noch die Coaks zu erwähnen, worunter man die bei der trockenen Destillation von Steinkohlen zurückbleibende Masse versteht. Ihre Beschaffenheit ist hauptsächlich von der Art der Steinkohle, zugleich aber auch von der bei ihrer Darstellung angewandten Verkohlungshitze abhängig. Wenn es zu einer ganz allgemeinen Classificirung der Steinkohlen genügt, sie in Sandkohlen, Backkohlen und Sinterkohlen zu unterscheiden, so classificiren sich darnach auch die verschiedenen Arten Coaks. Die Coaks aus Sandkohle sind entsprechend der Eigenschaft dieser Kohle, beim Vercoaken in Stücke zu zerfallen, von mehr oder minder krümeliger Beschaffenheit, dabei nur matt oder gar nicht glänzend, und mit nur geringen Anzeichen von stattgefundener Schmelzung. Die beim Vercoaken Volum und Gestalt am wenigsten verändernden Sinterkohlen geben einen mehr glänzenden Coaks, dessen sonstiges Ansehen durch den Namen ausgedrückt ist. Die Backkohlen, ihrer elementaren Zusammensetzung nach durch den geringsten (5 bis 10 Procent betragenden) Sauerstoffgehalt sich auszeichnend, und darin den Sandkohlen (mit 15 bis 18 Procent Sauerstoff) am meisten gegenüberstehend, zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Vercoaken mehr oder minder breiartig erweichen, daher durch die gasförmigen Zersetzungsprodukte blasig aufgetrieben werden, und daher einen Coaks zurücklassen, welcher wie alle aus schmelzenden organischen Stoffen hervorgehende Kohle blasige Structur und glänzendes Ansehen darbietet. Das Vercoaken der Steinkohlen geschieht hauptsächlich, um daraus ein Brennmaterial zu gewinnen, welches weder Rauch noch Ruß giebt, auch von dem den Steinkohlen gewöhnlich beigemengten Schwefelkies befreit ist, und daher beim Verbrennen weniger schweflige Säure entwickelt. Die Coaks dienen zu verschiedenen metallurgischen Schmelzprocessen, zur Heizung von Locomotiven, zu Kesselfeuerungen, auch wohl zur Zimmerheizung, besonders da, wo sie als Nebenprodukt von der Leuchtgasbereitung gewonnen werden. Ihr absoluter Wärmeeffect ist zu 85 bis 92 Procent von demjenigen des reinen Kohlenstoffs anzunehmen, sofern sie nämlich 3 bis 5 Procent aschegebende Theile und 5 bis 10 Procent hygroscopisches Wasser enthalten. Der Aschegehalt ist natürlich von demjenigen der Steinkohlen abhängig, und entsprechend dem durchschnittlich 30 Procent betragenden Gewichtsverluste, welchen die Steinkohlen beim Vercoaken erleiden, vergrößert.

Zur Beurtheilung des specifischen Wärmeeffects der verschiedenen Kohlenarten, d. i. der Wärmemenge, welche ein bestimmtes Volumen derselben bei vollständiger Verbrennung entwickelt, genüge hier zu bemerken, daß das Gewicht von 1 Preuß. Kubikfuß (incl. der beim

Einmessen bleibenden Zwischenräume) Holzkohle zu durchschnittlich 3,5 bis 7,5 Kgr., Sandkohlencoaks 17,5 Kgr., Sinterkohlencoaks 16,5 Kgr., Backkohlencoaks 11 bis 14 Kgr. veranschlagt werden kann.

§. 80. Thierkohle. Getrocknetes Blut, Eiweiß, Leim, Horn, Klauen, Lederabfälle &c. gehören zu den beim Erhitzen und während der Verkohlung schmelzenden organischen Stoffen; sie liefern daher eine mehr oder minder blasige Kohle, welche in dieser Beziehung derjenigen aus Zucker ähnlich ist, von derselben aber sich durch ein minder glänzendes Ansehen und besonders durch Stickstoffgehalt auszeichnet; letzterer macht sie geeignet als Material zur Darstellung von Cyanverbindungen zu dienen: das Cyan ist nämlich eine Verbindung von Stickstoff mit Kohlenstoff, $C_2 N_2$; mit Kalium verbunden ist es in der Masse enthalten, welche man durch Zusammenschmelzen von pulverisirter thierischer Kohle mit kohlensaurem Kalium erhält. Versetzt man Blut oder sonstige Auflösungen thierischer Stoffe mit einer hinreichenden Menge kohlensauren Kaliums oder Natriums, dampft das Gemisch zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand bis zum Verkohlen der organischen Substanz, so erhält man durch Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser und wässerigen Säuren die Kohle in äußerst feinvertheiltem Zustande, da die Theilchen derselben bei der Verkohlung durch das schmelzende Salz von einander getrennt waren. Denselben feinzertheilten Zustand erzielt man begreiflich auch aus stickstofffreien organischen Stoffen, indem man sie nach vorausgegangener inniger Mischung mit schmelzbaren Salzen verkohlt. Bei dem Erhitzen organischer Salze, z. B. weinsteinsauren Kaliums, walten ähnliche Bedingungen ob; die nach dem Auslaugen des verkohlten Rückstandes zurückbleibende Kohle bietet daher vermöge ihrer molekularen Beschaffenheit auch ähnliche Eigenschaften, insbesondere was die auf Adhäsion beruhenden Wirkungen gegen Gase und Flüssigkeiten oder in Flüssigkeiten gelöste feste Stoffe betrifft, wie die Blutkohle dar.

Die Knochen geben eine Kohle von feinzelliger Structur, so daß für dieselbe in Bezug auf die bedeutende Vergrößerung der Oberfläche innerhalb eines kleinen Raumes im Allgemeinen dasselbe gilt wie von der Holzkohle. Lufttrockene Knochen bestehen ungefähr zur Hälfte aus unorganischer Substanz (37 bis 40 Theilen phosphorsaurem Calcium $(P O_4)_2 Ca_3$, 1,5 bis 2 Theilen phosphorsaurem Magnesium $(P O_4)_2 Mg_3$, 5 bis 9 Theilen kohlensaurem Calcium $C O_3 Ca$, und gegen 2 Theilen anderweitigen Salzen), zur andern Hälfte aus Wasser und organischen Stoffen; auf Wasser kommen etwa 8 Theile, von den organischen Stoffen sind etwa 5 bis 9 Theile Fett, 1 Theil Blutgefäße mit Eiweiß und andern Blutresten; das Uebrige, also 32 bis 36 Theile, ist leimgebende Substanz, welche für sich allein geglüht schmelzen und eine blasige Kohle geben würde, in inniger Mengung mit den unorganischen Bestandtheilen des Knochens aber durch diese verhindert wird, die feinzellige organische Structur beim Verkohlen zu verlieren. Entfernt man noch außerdem vor dem Verkohlen aus den Knochen durch gröbliche Zerkleinerung und Auskochen derselben mit Wasser das Fett und die löslichen organischen Stoffe, und leitet man den Verkohlungsproceß so, daß

die brenzlichen Dämpfe ungehindert entweichen können, also keine Gelegenheit haben, innerhalb der Knochenmasse selbst zu verkohlen und die Poren zu verstopfen, so wird dadurch ein Produkt erzielt, welches in ausgezeichnetem Grade die physikalischen Eigenschaften einer feinvertheilten und nicht glänzenden Kohle besitzt. Da die Knochen selbst große Schwankungen in dem relativen Gehalte an den einzelnen Hauptbestandtheilen zeigen, so ist auch die Ausbeute an Knochenkohle und das Verhältniß von wirklicher Kohle zu unorganischer Substanz darin variabel. Die festen dichten Röhrenknochen geben ungefähr 60 Procent ihres Gewichtes Knochenkohle, und in dieser kommen auf 9 Gewichtstheile unorganischer Substanz 0,5 bis 1,5 Gewichtstheile eigentliche Kohle. Entfernt man daher aus der Knochenkohle die Erdsalze durch hinreichende Behandlung mit Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser, so bleibt an decalcinirter Kohle nur $^1/_{10}$ vom Gewichte der Knochenkohle übrig, diese Kohle zeigt sich aber für manche Verwendungszwecke so außerordentlich wirksam, daß man mit kleinen Gewichtsmengen derselben mehr ausrichtet, als mit der zehnfachen Menge roher Knochenkohle. Außerdem würde letztere auch überhaupt auf Flüssigkeiten von saurer Beschaffenheit nicht anwendbar sein. Die Knochenkohle findet eine wichtige und ausgedehnte Anwendung, indem sie dazu dient, den rohen Zuckersäften die färbenden und sonstigen, namentlich auch die das Krystallisiren des Zuckers verhindernden Beimengungen zu entziehen. Es läßt sich zuversichtlich behaupten, daß die Gewinnung des Zuckers aus Runkelrüben ihre großen Erfolge nur der Knochenkohle verdankt, welche bisher durch kein anderes Material hat ersetzt werden können. Als Lowitz die reinigende Wirkung der Holzkohle auf gefärbte und übelriechende Flüssigkeiten kennen gelernt hatte, schenkte man den hierher gehörigen Erscheinungen zuerst nur insofern besondere Aufmerksamkeit, als das Farbloswerden einer gefärbten, oder das Geruch- und Geschmacklosweden einer riechenden resp. das Geschmacksorgan stark afficirenden Flüssigkeit die sinnliche Wahrnehmung direct afficirte, und lernte alsbald von dieser Eigenschaft der Kohle vielfältigen Gebrauch machen, um mittelst derselben allerlei Lösungen oder Flüssigkeitsgemische theils zu entfärben, theils in den anderen Beziehungen zu reinigen. — Ebensowenig aber wie die Kohle ein solches Vermögen allein besitzt, sondern dasselbe mit allen andern feinvertheilten festen Körpern theilt, und unter diesen bei gleicher Vergrößerung der Oberfläche nur ein gradueller Unterschied stattfindet, so sind es auch nicht nur Farb-, Riech-, Bitterstoffe ꝛc., welche einer Flüssigkeit durch Kohle ꝛc. entzogen werden, sondern auch ungefärbte, geruch- und geschmacklose Stoffe. Als Beispiele anderer fester Stoffe, welche in dieser Beziehung ähnlich der Kohle wirken, will ich nur an Thonerde, Eisenhydroxyd, phosphorsaures Calcium, kohlensaures Magnesium, aus wässeriger Lösung gefälltes Schwefelblei und überhaupt alle flockig voluminösen oder feinpulverigen Niederschläge erinnern. Dieselben reißen, wenn sie aus gemischten Flüssigkeiten niederfallen, immer mehr oder weniger von den gefärbten und nicht gefärbten Gemengtheilen der Lösung mit nieder, und halten sie so hartnäckig fest, daß bei manchen

selbst ein anhaltendes Auswaschen nicht genügt, sie wieder davon zu befreien. — Auch die organisch gestalteten Bestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers verhalten sich so, und helfen dadurch unzweifelhaft den Lebensvorgängen dienen. Das Färben der Gewebstoffe beruht hauptsächlich auf ähnlichen Verhältnissen, mag es nun durch Vermittelung von Beizmitteln oder durch directe Einwirkung der thierischen oder pflanzlichen Faser auf den gelösten Farbstoff geschehen. Bei den angebeizten Zeugen ist die Wirkung gewissermaßen eine doppelte, sofern erst die Faser mit einem Metalloxyde oder einem basischen Salze desselben durch mechanische Adhäsion verbunden wird, und auf diesem dann der Farbstoff sich niederschlägt. An Rothweinflecken auf weißem Tischzeuge kann man leicht einen innern dunkeln Kreis und um diesen einen helleren Saum unterscheiden. Die Fasern des Zeuges, mit denen der Wein zuerst in Berührung kam, nahmen den Farbstoff in sich auf, so daß eine minder gefärbte Flüssigkeit übrig blieb, welche in dem Zeuge weiter vordringend weniger färbend wirken konnte. Durch eine hinreichende Menge von Baumwoll- oder Leinenfaser kann ein gegebenes Quantum Rothwein oder eine andere gefärbte Flüssigkeit ebenso wie durch Kohle vollständig entfärbt werden. Eine Uebergangswirkung beobachtet man schon daran, daß, wenn man Zeug oder Papier mit einer solchen Flüssigkeit tränkt, kurze Zeit damit in Berührung läßt, und darauf abpreßt, der abgepreßte Theil der Flüssigkeit einen weit geringeren Färbungsgrad zeigt; durch öftere Wiederholung der Procedur erreicht man vollständige Entfärbung.

Hat die Kohle das ihrem Absorptionsvermögen entsprechende Quantum eines Stoffes aufgenommen, ist also das Maß ihrer Wirksamkeit erschöpft, so kann sie durch Zerstörung oder sonstige Entfernung der aufgenommenen Stoffe von Neuem wirksam gemacht, oder, wie man es in Bezug auf die in den Zuckerfabriken verwendete Knochenkohle nennt, wieder belebt werden. Dies geschieht mit so günstiger Wirkung, daß die Kohle ihre volle ursprüngliche Wirksamkeit wieder erlangt und nur einen Verlust von 4 bis 5 Procent erleidet. Zu ihrer Wiederbelebung wird die Knochenkohle den aufeinanderfolgenden Operationen des Säuerns zum Zwecke der Entfernung des Kalküberschusses, des Gährens oder Faulens, um die aufgenommenen organischen Stoffe durch Gährung löslich zu machen, des Auswaschens und endlich des Glühens unterworfen.

Eine Kohlensorte kann gegen gewisse Stoffe ein starkes Absorptionsvermögen besitzen, während sie gegen andere sich verhältnißmäßig weit weniger wirksam erweist, vielmehr darin von einer Kohle, welche jene nur schwach absorbirt, übertroffen wird. Dies ist z. B. der Fall bei der Knochenkohle gegenüber der Holzkohle, wenn wir beide in ihrem Verhalten zu gefärbten Zuckerlösungen und zu fuseligem Branntwein vergleichen. Holzkohle ist ein überwiegend besseres Entfuselungsmittel als Knochenkohle, diese übertrifft aber jene bei weitem in dem Vermögen, einer Zuckerlösung Kalk und färbende Verunreinigungen zu entziehen. Da die besprochene Wirkung der Kohle gegen Flüssigkeitsgemische auf der ungleichen Anziehungskraft zu den verschiedenen Bestandtheilen des Ge-

misches beruht, so kann es bei Auflösungen fester Stoffe in Flüssigkeiten für die Größe des Effects nicht gleichgültig sein, in welcher Flüssigkeit der zu absorbirende Stoff gelöst ist. Manche Alkaloïde z. B. werden aus wässeriger Lösung durch Kohle gefällt, aus weingeistiger nicht oder nur sehr unvollständig; daher kann man der mit der wässerigen Lösung in Berührung gewesenen Kohle das Alkaloïd durch Alkohol wieder entziehen. Hierauf begründet sich ein bewährtes Verfahren, Strychnin in wässerigen Flüssigkeitsgemischen nachzuweisen und rein abzuscheiden, indem man die Flüssigkeit mit einer recht wirksamen Kohle schüttelt, die Kohle mit Wasser auswäscht, trocknet und darauf mit Alkohol extrahirt.

Die Art der Anwendung der Kohle ist entweder die, daß man mit dem Pulver derselben die zu reinigende Flüssigkeit schüttelt, oder daß man die Flüssigkeit durch cylindrische Behälter, welche mit gekörnter Kohle gefüllt sind, langsam fließen läßt; die Kohle dient in letzterem Falle zugleich als Filter. Die Wirksamkeit dieser durch Dumont in die Zuckerfabrikation eingeführten und nach ihm benannten Kohlenfilter ist leicht begreiflich, wenn man erwägt, daß die Zuckerlösung, indem sie durch ein solches mit 3 Kubikfuß Knochenkohle gefülltes Filter hindurchläuft, eine Oberfläche passirt, welche sich zu 100000 Quadratfuß berechnet.

Zu den der Kohle ähnlich wirkenden Stoffen, welche das agronomische Interesse besonders in Anspruch nehmen, gehören die humusartigen und die sonstigen feinerdigen Gemengtheile des Bodens. Beim Thon, als dem vorzüglichen Repräsentanten der durch feinste mechanische Zertheilung ausgezeichneten Bodenbestandtheile, wird dieser wichtige Gegenstand weiter ausgeführt werden.

§. 81. Die aus gasförmigen organischen Verbindungen durch höhere Temperatur abgeschiedene Kohle kann in ihrem äußern Habitus und sonstigen Eigenschaften sehr verschieden sein, je nach den besonderen Umständen, welche bei ihrer Abscheidung obwalten. Als Repräsentanten solcher Verschiedenheiten stehen sich gegenüber der Ruß und die sogenannte Gaskohle, jener durch äußerst feine staubartige Zertheilung, diese durch Dichtheit und Härte ausgezeichnet.

Der Ofen- und Schornsteinruß ist ein inniges Gemenge von Kohle, welche das die schwarze Farbe hauptsächlich Bedingende darin ist, mit allerlei unverbrannten oder unvollkommen verbrannten Produkten der trockenen Destillation des Brennmaterials. So lange diese Stoffe noch mit Luft gemengt von dieser fortgeführt werden, erscheinen sie als Rauch. Ruß nennen wir sie, sofern sie sich an den Wandungen der Rauchkanäle abgesetzt haben. Unter diesen Stoffen, die meistentheils organische Verbindungen sind, ist agronomisch am wichtigsten das Ammoniak, da hauptsächlich von diesem sich der Düngungswerth des Rußes herleitet. Seine Menge ist nach dem Stickstoffgehalte des Brennmaterials sehr verschieden; am geringsten daher von Holz- und Braunkohlenfeuerung, am größten in der Regel von Torffeuern, demnächst von Steinkohlen. Da Ruß selten in erheblichen Quantitäten für Düngungszwecke zu Gebote steht, so verwendet man ihn am besten so, daß er zugleich einen

verwandten Zweck mit erfüllt, nämlich als Desinficirungsmittel für menschliche Excremente, in welcher Beziehung er überraschend gute Dienste leistet. — Die ätherischen Oele und diesen in der Zusammensetzung nahestehenden, nämlich durch großen Kohlenstoff- und geringen oder fehlenden Sauerstoffgehalt ausgezeichneten organischen Verbindungen bedürfen, um vollständig zu verbrennen, eines reichlichen Luftzutritts; ist derselbe unvollkommen, so unterliegt nur der Wasserstoff der Oxydation und die Kohle wird, wie wir dies an allen blackenden Flammen sehen, abgeschieden. Hierauf beruht die Kienrußfabrikation, indem man kieniges Holz, Kienbrände, welche beim Theerschwelen übrig bleiben, Abfälle von Harzgemischen, Theer und andere dergleichen Stoffe auf einem niedrigen Herdraume bei gehemmtem Luftzutritte verbrennt, den Rauch durch einen langen liegenden Kanal in eine Kammer leitet, deren Decke aus einer Kappe von Sackleinewand oder lockerem Flanell besteht, um den Ruß zurückzuhalten, während die vom Herde kommende Luft durch die poröse Decke hindurchgeht. Der feine Ruß setzt sich in der Kammer, besonders an der Kappe ab, der gröbere schon vor der Kammer. Auch bedient man sich einer Reihe durch eiserne Röhren mit einander in Verbindung gesetzter horizontal gelagerter weiter Säcke, in denen der Ruß sich nach der Feinheit sortirt absetzt. Der frisch bereitete Ruß ist, wie alle brennbaren Körper in ihrem höchst feinvertheilten Zustande, pyrophorisch, d. h. geneigt, schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Luftzutritt sich zu entzünden; es dürfen daher, damit er nicht zu rasch mit der Luft in Berührung kommt, die Kammern nicht zu früh geöffnet werden. Der Kienruß dient hauptsächlich als schwarzes Farbematerial. Um ihn zur Bereitung von Buchdruckerfirniß und für die feinere Malerei verwendbar zu machen, muß er von den ihn verunreinigenden harzigen und bituminösen Stoffen befreit werden, was durch Ausglühen geschieht. Die so gereinigte Rußschwärze wird theils mit Wasser, theils mit Leinöl angerieben, um sie als Farbe zu verwenden. Auch die chinesische Tusche ist ähnlichen Ursprungs wie der Kienruß; die feinste wird aus dem Ruß, den man durch Verbrennen des Sesamöles (von Sesamum orientale) oder des Oeles von Bignonia tomentosa erhält, bereitet, indem man demselben, um ihn zu binden und um ihm Consistenz zu geben, den Saft der Rinde eines Baumes und thierischen Leim zusetzt, auch wohl Kampfer und Moschus und den Saft von Carthamus tinctorius, um der Tusche Glanz zu geben.

Begegnen die aus organischen Stoffen durch trockene Destillation sich bildenden Zersetzungsprodukte, z. B. die aus erhitzten Steinkohlen entweichenden Theerdämpfe, in dem umgebenden, von der äußeren Luft abgeschlossenen Raume der Temperatur der Weißglühhitze, wie dies in den Gasretorten und in den Coaksöfen der Fall ist, so erleiden sie eine mit reichlicher Abscheidung von Kohle verbundene weitere Zersetzung. Diese Kohle setzt sich aber nicht rußförmig ab, sondern als zusammengesinterte dichte graphitartige Masse, welche die härteste Form der graphitischen Kohle repräsentirt, so daß sie am Stahl Funken giebt und Glas ritzt. Eine Probe solcher unmittelbar an der Wand einer Glasretorte abge-

nommenen, also der stärksten Hitze ausgesetzt gewesenen Kohle zeigte das spec. Gewicht 2,356 und war vollkommen wasserstofffrei, war aber durch Eisen und Schwefel verunreinigt.

Beziehungen des Kohlenstoffs zu den organischen Naturreichen.

§. 82. Unter den Elementen, aus denen der lebende Pflanzen- und Thierkörper sich aufbaut, ist der Kohlenstoff unstreitig das wichtigste; in den die verbrennliche Substanz desselben ausmachenden organischen Verbindungen wird er wenigstens als der wesentlichste und charakteristischste Bestandtheil angesehen, so daß, wenn überhaupt ein rein chemischer Unterschied zwischen den organischen, d. h. dem lebenden Organismus eigenthümlich angehörigen oder diesen im chemischen Charakter ähnlichen, und den unorganischen Verbindungen gemacht wird, jene im weitesten Sinne des Wortes als „Kohlenstoffverbindungen" definirt werden können, da der Kohlenstoff der einzige von den Elementarbestandtheilen aller organischen Stoffe ist, welcher durch kein anderes Element vertreten werden kann, ohne daß die Verbindung einen wesentlich anderen Charakter annimmt.

Die lebende Pflanze ist der Herd der Erzeugung organischer Substanz. Wir haben zu untersuchen, wie viel Kohlenstoff sie dazu bedarf, woher sie denselben entnimmt, und wie bei dem Vegetationsprocesse die kohlenstoffhaltigen Verbindungen erzeugt und umgestaltet werden. Die Antwort auf die erste dieser Fragen würde sich einfach aus der elementaren Zusammensetzung des fertigen Pflanzenkörpers ergeben, wenn man voraussetzen dürfte, daß während des Wachsthums der Pflanze ihr nur gerade so viel assimilirbare Kohlenstoffverbindungen zugeführt zu werden brauchen, als sie wirklich assimilirt, und daß sie dieselben in sich aufspeichert, ohne fortwährend einen Theil ihres Kohlenstoffs nach außen wieder abzugeben. Zutreffend ist diese Voraussetzung gewiß nicht, wie sich schon ergiebt aus dem Absterben, Abfallen und Abgestoßenwerden einzelner Organe, aus der durch den Geruch sich verrathenden Verdampfung flüchtiger organischer Stoffe und den beim Sauerstoff bereits besprochenen Wirkungen der die lebende Pflanze periodisch afficirenden Oxydationsprocesse; es fehlt uns aber darüber noch die genauere Controle, und wir können nur soviel im Allgemeinen darüber aussagen, daß in der Pflanze die den Kohlenstoff assimilirende Thätigkeit die denselben consumirende weit übertrifft, und in dieser Beziehung das pflanzliche Leben einen Gegensatz zum thierischen darbietet.

Den Kohlenstoffgehalt der trockenen Substanz des Pflanzenkörpers können wir ungefähr zu 40 bis 50 Gewichtsprocenten annehmen. Wenn nun im gemäßigten Klima und bei mittlerer Bodenbeschaffenheit der jährliche Ernteertrag an trockener Substanz (ober- und unterirdische Theile zusammengerechnet) von verschiedenen Culturgewächsen im großen Durchschnitt zu $^1/_2$ Kgr. pro Quadratmeter veranschlagt werden darf, so berechnet sich die Menge von Kohlenstoff, welche auf derselben Fläche

durch lebende Pflanzen assimilirt wird, zu 200 bis 250 Gramm. Die 1 Quadratmeter Bodenfläche in Anspruch nehmenden Pflanzen verlangen daher während einer Vegetationsperiode eine mindestens jene Kohlenstoffmenge repräsentirende, vielleicht die doppelte oder noch größere, Quantität kohlenstoffhaltiger Nahrung.

Die hauptsächlichste und vielleicht einzigste Quelle, aus welcher die Pflanzen ihren Kohlenstoff entnehmen, ist die atmosphärische Luft durch ihren Gehalt an Kohlensäure. Beträgt dieser auch nur $^1/_2$ Promille dem Gewichte nach (5 Kohlensäure in 10000 Gewichtstheilen Luft), so ist dies doch, wie man aus einer einfachen Betrachtung ersieht, vollkommen genügend, um den Pflanzen die zu ihrer Ernährung erforderliche Quantität kohlenstoffhaltigen Materials durch die Blätter und Wurzeln zuzuführen. Alle andern Quellen des Kohlenstoffs außer der atmosphärischen Luft würden bei Weitem nicht ausreichend sein, die jährliche Vermehrung der organischen Substanz auf der Erde zu decken. Sollte die Luft allein als kohlenstoffliefernde Quelle dienen, so würden zu den 200 bis 250 Gramm Kohlenstoff, welche jährlich auf 1 Quadratmeter Bodenfläche assimilirt werden, gegen 2 Millionen Gramm atmosphärischer Luft den nöthigen Beitrag an Kohlensäure liefern. Es entsprechen nämlich 12 Gewichtstheilen Kohlenstoff 44 Kohlensäure, also 250 Gramm Kohlenstoff $916^2/_3$ Gramm Kohlensäure; nehmen wir nur den durchschnittlichen Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure zu $^1/_2$ Promille, so berechnen sich 1833333 Gramm als diejenige Gewichtsmenge Luft, in welcher 250 Gramm Kohlenstoff in Kohlensäureform enthalten sind. Dem Volumen nach beträgt dies ungefähr $^1/_2$ Million Liter = 1500 Kubikmeter Luft von + 15° C. und bei mittlerem Barometerstande. Es brauchen also nur 1500 Kubikmeter atmosphärischer Luft während einer ganzen Vegetationsperiode, oder wenn diese nur zu 100 Tagen angenommen ist, für jeden Tag 15, für jede Stunde 0,625 Kubikmeter, in das Bereich der Nahrung aufnehmenden Organe der auf 1 Quadratmeter wachsenden Pflanzen zu gelangen, um diesem die zu ihrer Ernährung ausreichende Kohlenstoffmenge in Form von Kohlensäure darzubieten. Daß selbst bei nur schwach bewegter Luft in derselben Zeit eine noch vielmal größere Menge die Blattoberfläche und den Boden berühren müsse, ist leicht begreiflich. Wie schnell aber die Absorption der Kohlensäure aus der Luft durch lebende Pflanzen am Tage vor sich geht, läßt sich erkennen, indem man mittelst eines Aspirators atmosphärische Luft durch ein Glasgefäß hindurchzieht, in welchem sich Blätter befinden, und den Kohlensäuregehalt der aus dem Gefäße heraustretenden Luft mit demjenigen der freien Luft vergleicht. Nach einem Versuche von Boussingault, welchen derselbe mit einer in einen Glasballon von 15 Liter Inhalt eingebrachten Weinrebe anstellte, gab die durch den Ballon hindurchgeleitete Luft $^3/_4$ ihres Kohlensäuregehalts an die Blätter ab. Aus der großen Menge von Kohlensäure, welche wir im Innern der Pflanze selbst am Tage antreffen, geht hervor, daß der Vorrath immer größer sei, als dem wirklich stattfindenden Consum entspricht; es ist daher nicht anzunehmen, die aus der Luft geschöpften Mengen jenes

Gases müßten noch durch einen aus einer andern Quelle kommenden Zuschuß ergänzt werden, um einem gesteigerten Ernährungsbedürfnisse zu genügen. Wenn ein solches Plus von Kohlensäure zu demjenigen, welches die atmosphärische Luft darbietet, etwa die aus der Verwesung der humosen Bodenbestandtheile hervorgehende, oder bei künstlichen Vegetationsversuchen diejenige Kohlensäure, womit das zum Begießen dienende Wasser geschwängert war, sich von günstigem Einfluß auf das Pflanzenwachsthum erwiesen hat, so ist dieses Resultat aus anderweitigen mehr indirecten Wirkungen, als aus einer Ergänzung des den Kohlenstoff liefernden Nahrungsmaterials zu erklären.

Was den Beitrag betrifft, welchen vielleicht die organischen Reste des Bodens und Düngers (der Humus) zur Erzeugung der kohlenstoffhaltigen Verbindungen liefern, so kann nach unserer bisherigen Kenntniß von der assimilirenden Thätigkeit der Pflanzen dieser wohl nur von der bei seiner Zersetzung entstehenden Kohlensäure geleistet werden. Es ist wohl kaum nöthig, zu bemerken, daß das hier Gesagte nur von den chlorophyllhaltigen Pflanzen gilt, welche allein die Fähigkeit besitzen, unter Einfluß des Lichtes die Kohlensäure zu assimiliren, d. h. unter Abscheidung von Sauerstoff die Kohlensäure in organische Verbindungen überzuführen. Eine solche Thätigkeit geht allen nichtgrünen Pflanzen (Schmarotzern) ab; diese nehmen die zu ihrem Wachsthum nöthigen organischen Verbindungen schon als solche aus den Pflanzen auf, auf denen sie wachsen. Ohne nähere Kenntniß der organischen Chemie können wir übrigens auf diese Verhältnisse nicht eingehen.

Freier Kohlenstoff kommt nur ausnahmsweise als hervortretender Gemengtheil des Bodens in Betracht, wie etwa bei Bodenmeliorationen, welche durch Hülfe von Feuer bewerkstelligt sind. Eine düngende Wirkung kann der Kohle auf keinen Fall zugeschrieben werden, weil sie unlöslich ist, und wenn eine solche von ihr gerühmt wird, so ist es meistens den sie begleitenden und je nach der Art des Darstellungsmaterials verschiedenen Materialien zuzuschreiben. Besonders zeichnet sich der Ruß von Oefen und Schornsteinen aus, der, besonders wenn er von Steinkohle und stickstoffhaltigem Torfe herrührte, ziemliche Mengen von Ammoniakverbindungen enthalten kann. Auch der Gehalt an Aschenbestandtheilen kann die düngende Wirkung des Rußes vermehren. — Größer als ihr directer Düngungswerth dagegen ist oft ihre indirect düngende Wirkung, besonders in der Gärtnerei und der Topfcultur. Bei der letzteren besonders ist wohl ihr Absorptionsvermögen und ihr zerstörender Einfluß auf Fäulnißfermente von Vortheil. Die durch Düngung mit Ruß u. s. w. bedingte dunklere Färbung eines Bodens hat eine stärkere Erwärmung desselben zur Folge, und kann aus diesem Grunde oft von vortheilhafter Wirkung sein.

Unter den nützlichen Verwendungen der Kohle für landwirthschaftliche Zwecke ist noch die vielfach erprobte Conservirung der Keimfähigkeit von Sämereien, welche zwischen Kohlenpulver aufbewahrt werden, zu erwähnen.

§. 83. Der Ernährungsvorgang im Thierkörper steht nach

gewissen Beziehungen zu demjenigen der Pflanze im fundamentalen Gegensatze. Während die Pflanze sich die verbrennliche organische Substanz ihres Organismus aus Kohlensäure, Wasser, Ammoniak 2c., also aus unorganischen Verbindungen aufbaut, von welchen die Kohlensäure und das Wasser einer Abscheidung von Sauerstoff bedürfen, um assimilirt zu werden, verlangt der thierische Körper Nahrungsmaterialien von ähnlicher Zusammensetzung, wie seine eigenen näheren Bestandtheile, derjenige der Omnivoren und noch mehr der Pflanzenfresser bedarf außerdem noch anderer organischer Stoffe, welche den Lebensproceß unterstützen, indem sie ebenso wie die in beständiger Umsetzung begriffenen Bestandtheile der Organe und der Säftemasse einem Oxydationsprocesse unterliegen. Die letzten Produkte dieses Oxydationsprocesses, Kohlensäure und Wasser, befinden sich neben Produkten minder vollkommener Oxydation und Zersetzung unter den Secreten und Excreten des Thierkörpers. Ueber jeden einzelnen Elementarbestandtheil der Nahrung hat man versucht genaue Controle zu führen, in welcher Menge und chemischer Verbindungsform er in den Körper aufgenommen wird, wie der Organismus ihn assimilirt und wie er nach Qualität und Quantität wieder ausgesondert wird. Aufgabe der Thierchemie und thierischen Physiologie ist es, hierüber nicht nur im Allgemeinen, sondern auch speciell für jede Thierspecies und für jede besondere Art der Fütterung und Lebensweise derselben genauere Belehrung zu geben. Nach den auf den menschlichen Körper bezüglichen Untersuchungen Barral's betrug bei einem Manne von 29 Jahren die Gesammtmenge der täglichen festen und flüssigen Nahrung 2755 Gramm (worin 25,19 Procent feste Substanz), der aus der Luft consumirte Sauerstoff 1061,5 Gramm, das durch Haut und Lungen abgedunstete Wasser 1287,5, die aus dem Körper ausgeschiedene Kohlensäure 1230,9, die festen und flüssigen Excrete 1265, anderweitige Verluste 32,8 Gramm. Von 100 Gramm aufgenommenen Kohlenstoffs gingen 91,59 Gramm in die Ausathmungsluft und sonstigen Perspirationsprodukte, 4,58 in den Harn und 3,83 Gramm in die Fäces über. Binnen 24 Stunden unterlagen im Körper desselben Mannes durchschnittlich 289 Gramm Kohlenstoff der Oxydation. Auf je 1000 Gramm Körpergewicht beträgt beim Menschen der Kohlenstoffverbrauch in 24 Stunden gegen 3 Gramm, bei einer Taube das 9fache, bei kaltblütigen Thieren geht er dagegen nach Maßgabe der verminderten Respirationsthätigkeit auf ein weit geringeres Maß herab. Daß die für jedes Thier gefundenen Zahlenwerthe nur annähernd ein gewisses mittleres Verhältniß ausdrücken können, ist leicht begreiflich, da Alter, Individualität, Lebensweise, Temperatur der Umgebung und andere Umstände die Reichlichkeit des Stoffumsatzes im Körper überhaupt, also auch insbesondere die Größe des Kohlenstoffverbrauchs bedingen. — Bei einem Pferde ermittelte Boussingault das statische Verhältniß der Elementarbestandtheile der täglichen Nahrung und der Excrete; die von ihm gefundenen Zahlen (Grammengewichte) sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Bestandtheile	Gesammtgewicht der Nahrungsbestandtheile	Fäces	Harn	Perspirationsmasse (Lungen- und Hautabsonderung)
Wasser . .	17364,7	10725,0	1028,0	5611,7
Kohlenstoff .	3938,0	1364,4	108,7	2465,6
Wasserstoff .	446,5	179,8	11,5	255,2
Sauerstoff .	3209,2	1328,9	34,1	1846,1
Stickstoff .	139,4	77,6	37,8	24,0
Asche . .	672,2	574,6	109,9	12,3
Summe	25770,0 Gr.	14250,3 G.	1330,3 G.	10189,7 G.

Wie hiernach je 100 Theile der einzelnen Elementarbestandtheile der vom Pferde aufgenommenen Nahrung sich auf die Ausscheidung vertheilen, ist aus nachstehender Tabelle zu übersehen:

Bestandtheile	Fäces	Harn	Perspiration
Wasser	61,8	5,9	32,3
Kohlenstoff . . .	34,6	2,8	62,7
Wasserstoff . . .	40,3	2,5	57,2
Stickstoff	55,7	27,1	17,2
Sauerstoff . . .	41,4	1,0	57,6
Asche	85,5	16,2	—
Nahrung überhaupt	55,3	5,2	39,5

Bei einer melkenden Kuh erhielt Boussingault folgende Zahlenresultate (in Grammen):

Bestandtheile	Gesammtgewicht der Nahrungsbestandtheile	Milch	Fäces	Harn	Perspiration
Wasser . .	71965,0	7388,4	24413,0	7239,2	32924,4
Kohlenstoff .	4813,4	628,2	1712,0	261,4	2211,8
Wasserstoff .	595,5	99,0	208,0	25,0	263,5
Sauerstoff .	4034,6	321,0	1508,0	253,7	1951,9
Stickstoff . .	201,5	46,0	92,0	36,5	27,0
Asche . . .	890,0	56,4	480,0	384,2	30,6
Summe	82500 Gr.	8539 Gr.	28413 Gr.	8200 Gr.	37348 Gr.

Je 100 Theile der einzelnen Elementarbestandtheile der von der Kuh aufgenommenen Nahrung vertheilen sich also in nachstehendem Zahlenverhältniß auf die Ausscheidungen:

Bestandtheile	Milch	Fäces	Harn	Perspiration
Wasser	10,2	34,0	10,0	45,8
Kohlenstoff . . .	13,0	25,8	5,4	54,2
Wasserstoff . . .	16,6	34,9	4,2	55,7
Stickstoff	22,8	45,6	18,1	13,5
Sauerstoff . . .	7,9	37,4	6,3	48,5
Asche	6,1	53,9	43,1	3,1
Nahrung überhaupt	10,3	34,3	9,9	45,4

Das statische Verhältniß der Elementarbestandtheile in der Nahrung und den Excreten bei einem Hammel wurde durch Jörgensen festgestellt; die Versuchsresultate sind in folgenden Zahlen (Grammen) ausgedrückt:

Bestandtheile	Nahrung	Fäces	Harn	Perspiration
Wasser	1395,9	559,7	612,5	223,7
Kohlenstoff . . .	355,3	181,3	20,4	153,6
Wasserstoff . . .	39,1	21,8	2,5	14,8
Stickstoff	14,5	7,0	6,2	1,3
Sauerstoff . . .	303,9	146,7	13,1	144,1
Asche*)	56,1	55,2	22,0	?
Summe	2164,8 Gr.	971,7 Gr.	676,7 Gr.	537,5 Gr.

Je 100 Theile der einzelnen Elementarbestandtheile der von dem Hammel aufgenommenen Nahrung vertheilen sich also nach folgendem Zahlenverhältniß auf die Ausscheidungen:

Bestandtheile	Fäces	Harn	Perspiration
Wasser	40,09	43,95	15,96
Kohlenstoff	51,02	5,74	43,24
Wasserstoff	55,75	6,39	37,85
Stickstoff	48,27	42,76	8,97
Sauerstoff	48,27	4,31	47,42
Asche	?	?	?
Nahrung überhaupt .	44,84	31,26	23,90

Nach Boussingault's Versuchen an einem 120 Pfund schweren Schweine ist das statische Verhältniß der Elementarbestandtheile der Nahrung zu den Aussonderungen folgendes:

*) Daß die Asche in Fäces und Harn mehr beträgt, als in der Nahrung, erklärt sich aus der sorgfältigeren Reinigung vom Staube, welche mit dem zur Analyse bestimmten Theile der Nahrung als mit dem wirklichen Futter vorgenommen ist.

Bestandtheile	Nahrung	Fäces	Harn	Perspiration
Wasser . . .	5288	1092	2987	1209
Kohlenstoff . .	742,3	57,4	7,6	677,3
Wasserstoff . .	97,8	8,1	1,0	88,7
Stickstoff . . .	25,3	9,2	6,9	9,2
Sauerstoff . .	754,1	48,9	16,3	688,9
Asche	92,5	84,4	31,2	?
Summe	7000 Gr.	1300 Gr.	3050 Gr.	2693,1 Gr.

Je 100 Theile der einzelnen Elementarbestandtheile der von dem Schweine aufgenommenen Nahrung vertheilen sich also auf die Ausscheidungen nach folgendem Zahlenverhältniß:

Bestandtheile	Fäces	Harn	Perspiration
Wasser	20,65	56,48	22,87
Kohlenstoff	7,73	1,02	91,25
Wasserstoff	8,28	1,02	90,70
Stickstoff	36,36	27,27	42,37
Sauerstoff	6,48	2,16	91,36
Asche	?	?	?
Nahrung überhaupt .	18,57	43,57	37,86

Aus obigen Zusammenstellungen ist ersichtlich, daß ein großer Theil des Kohlenstoffs aus der Nahrung der Thiere, und von den in die Blutcirculation gelangten organischen Verbindungen fast sämmtlicher Kohlenstoff der Oxydation unterliegt, durch welche er zu Kohlensäure wird und als solcher in die Perspirationsmasse übergeht, also hauptsächlich durch die Lungen ausgeschieden wird. Wenn bei den auf die statischen Verhältnisse bei der Ernährung des Schweines bezüglichen Versuchen ein verhältnißmäßig so kleiner Theil des Kohlenstoffs in die Fäces, dagegen über 91 Procent in die Perspirationsprodukte übergegangen ist, so erklärt sich dies aus der Beschaffenheit des bei dem Versuche angewandten Futters, nämlich Kartoffeln, welche viel weniger unverdauliche Substanz enthalten, als Heu und überhaupt das den andern Versuchsthieren verabreichte an unverdaulicher Pflanzenfaser reiche Futter.

Verbindungen des Kohlenstoffs.

§. 84. Der Kohlenstoff bildet eine sehr große Menge von Verbindungen, von denen aber nur einige wenige zu den unorganischen gerechnet werden. Daß überhaupt nicht alle Verbindungen dieses Ele-

mentes in der organischen Chemie abgehandelt werden, hat seinen Grund hauptsächlich darin, daß einige, besonders die Kohlensäure, mit zu den verbreitetsten Verbindungen im Mineralreiche gehören, und daß wir ihre Kenntniß zum vollständigen Studium der unorganischen Körper nicht entbehren können.

Der Kohlenstoff ist in seinen Verbindungen vierwerthig. Ueber die Eigenschaft der Kohlenstoffatome, sich gegenseitig zu verketten, und so scheinbar ungesättigte Verbindungen zu bilden, wird in der organischen Chemie ausführlicher die Rede sein.

Während die Kohle nur im feinvertheilten Zustande und in der amorphen Modification schon bei gewöhnlicher Temperatur Neigung zeigt, sich mit Sauerstoff zu verbinden, steigert sich mit zunehmender Temperatur ihre Verwandtschaftskraft zum Sauerstoff bis zu dem Grade, daß sie sich in der Weißglühhitze desselben selbst aus den Oxyden des Phosphors, des Kaliums und Natriums bemächtigt, wodurch sie zu einem wichtigen Hülfsmittel wird, diese Stoffe darzustellen. Bei den gewöhnlichen metallurgischen Operationen dient sie nicht nur als Brennmaterial, welches den zu der Abscheidung der Metalle aus ihrem Erze erforderlichen Hitzegrad liefert, sondern auch als Reductionsmittel, sofern nämlich das zu verschmelzende Erz ein Metalloxyd ist und die Kohle diesem den Sauerstoff entzieht. Je nachdem hierbei das Oxyd oder die Kohle im Ueberschuß vorhanden ist, bildet sich Kohlensäure oder Kohlenoxyd. Auf den Umstand, daß Kohle sowohl frei als mit andern Elementen verbunden, beim Erhitzen mit Sauerstoffgas, ebenso mit überschüssigem Metalloxyde zu Kohlensäure verbrennt, gründen sich die Mittel zu ihrer quantitativen Bestimmung, insbesondere bei der organischen Elementaranalyse.

Die Kohlensäure.

CO_2.

§. 85. Die Formel CO_2 ist diejenige für das uns allein bekannte Anhydrit der Kohlensäure. Die Verbindung $CO_3H_2 = CO(OH)_2$ ist nicht darstellbar, da sie sich im Momente des Freiwerdens sofort in Kohlensäure-Anhydrit und Wasser spaltet.

Das Geschichtliche unserer Kenntniß von der Kohlensäure ist bereits größtentheils beim Kohlenstoff erwähnt. So sehr auch von den ältesten Zeiten her Erscheinungen in der Natur und bei künstlich geleiteten chemischen Processen bekannt waren, welche geeignet hätten erscheinen können, die Aufmerksamkeit auf die Kohlensäure als einen besonderen Stoff zu lenken, so wurde sie doch erst zu Anfang des 17. Jahrhunderts von van Helmont bestimmter als ein von anderer Luft durch seine erstickenden Eigenschaften verschiedener in der Natur vorkommender, beim Brennen von Kohlen und bei der Gährung sich bildender, aus kalkigen und alkalischen Substanzen durch Säuren ausgeschiedener ꝛc. gasförmiger Körper erkannt. Die ersten gründlicheren Untersuchungen über ihre Eigenschaften

stellte in der Mitte des 18. Jahrhunderts Black an; er constatirte namentlich die Identität der in den Sauerbrunnen enthaltenen, aus kohlensauren Alkalien durch Säuren sich entbindenden, bei der Gährung, bei der Verbrennung von Kohle, beim Athmen sich bildenden Luft, zeigte, daß dieselbe von Alkalien gebunden werden könne, dieselben in gewissem Grade neutralisirend, und benannte sie danach fixe Luft. Weitere Belehrung über das Vorkommen der Kohlensäure in der Atmosphäre und ihre sauren Eigenschaften gab Bergmann (1774); er nannte sie Luftsäure. Unter den Benennungen, welche sie vorübergehend führte, sind: Kalkgas oder Kreidesäure und mephitische Luft, letztere Benennung gleichen etymologischen Ursprungs wie die Mofetten, d. i. erstickende (kohlensäurehaltige) Ausdünstungen in der Nähe von Vulkanen; das Wort diente jedoch auch zur Bezeichnung des Stickstoffgases. Der unmittelbar nach der Entdeckung des Sauerstoffs von Lavoisier (1775) geführte Nachweis, daß Kohlensäure das Produkt der Verbindung von Kohle mit dem zum Athmen nöthigen Bestandtheile der Atmosphäre sei, vindicirte ihr zugleich den ihr noch gegenwärtig zukommenden Namen. Aller Zweifel an dem Kohlenstoffgehalte der Kohlensäure wurde beseitigt, als Tennant (1791) die Abscheidung von schwarzer Kohle aus kohlensaurem Calcium dadurch bewirkte, daß er über letzteres, welches sich in einem stark glühenden Rohre befand, Phosphordampf leitete. Von den wichtigen Entdeckungen, welche sich auf die Bedeutung der Kohlensäure für die Pflanzenernährung beziehen, ist schon früher die Rede gewesen.

Das Vorkommen der Kohlensäure in der Natur ist schon wegen ihrer Beziehung zur lebenden Pflanze für den Agriculturchemiker ein Gegenstand des größten Interesses, dem wir daher hier eine eingehende Betrachtung widmen müssen. Im freien Zustande macht sie einen nie und nirgends fehlenden Bestandtheil der Atmosphäre und aller Gasgemische aus, welche sich im Boden, in den größeren und kleineren Hohlräumen der Gebirgsarten, im pflanzlichen und thierischen Organismus befinden; aufgelöst befindet sie sich in allen natürlichen Gewässern, in den Pflanzensäften und in thierischen Flüssigkeiten. Mit verschiedenen Metallen verbunden gehört sie zu den einen großen Theil der festen Erdrinde bildenden Substanzen. Einzelne dieser Kohlensäureverbindungen, besonders das Calciumsalz, finden sich aufgelöst im Meerwasser, in Mineral-, Quell-, Fluß- 2c. Wässern; dieselbe Verbindung betheiligt sich an manchen wichtigen organischen Gebilden des Thierkörpers (Knochen, Eischalen, Conchyliengehäusen 2c.) und findet sich vielfach in Pflanzenzellen abgelagert, auch wohl die Oberfläche von Wasserpflanzen (Chara-Arten) incrustirend.

Was zunächst speciell das Vorhandensein von Kohlensäure in der Atmosphäre betrifft, so wurde es, wie schon oben bemerkt, zuerst 1774 von dem schwedischen Chemiker Bergmann nachgewiesen. Alle Körper, welche geneigt sind, sich mit Kohlensäure zu verbinden, nehmen dieselbe aus der Luft alsbald auf, und sättigen sich nach und nach damit: Aetzkali und Aetznatron sind in einiger Zeit in doppelt kohlensaures Salz verwandelt; bei Kalk und Baryt macht sich diese Umwandlung sofort

dem Auge bemerklich, wenn sie als wässerige Lösungen der Luft ausgesetzt werden: Kalkwasser und Barytwasser überziehen sich an der Luft rasch mit einer Haut der kohlensauren Verbindung. Das quantitative Verhältniß des Kohlensäuregehaltes ist vermöge der im Allgemeinen nur geringen absoluten Menge derselben und der mannigfaltigen local und zeitlich variirenden Ursachen ihrer Vermehrung oder Verminderung ein ziemlich schwankendes. Die ersten genaueren Ermittelungen darüber wurden 1809 bis 1816, darauf 1827 bis 29 von Th. de Saussure angestellt, und umfaßten eine große vergleichende Versuchsreihe über das Schwanken des Kohlensäuregehaltes an derselben Stelle nach dem Wechsel der Witterung, Windesrichtung, Tag- und Jahreszeit, und zu derselben Zeit an verschiedenen Orten und Boden-Niveaus, so in den Straßen von Genf, über dem Genfer See, auf einer 3/4 Stunden von der Stadt entfernt belegenen trockenen und luftigen Wiese. Am Tage zeigte sich der Kohlensäuregehalt geringer als in der Nacht vermöge der Einwirkung der Vegetation, über feuchtem Boden, sofern er mehr zur Absorption der Kohlensäure geneigt ist, geringer als über trocknem, welcher die absorbirte Kohlensäure theilweise wieder an die Luft abgiebt. Die durchschnittliche Menge von Kohlensäure, welche de Saussure in 10000 Raumtheilen Luft fand, war 4,15 Vol.; das größte Quantum an einem und demselben Orte war 5,74, das geringste 3,15. Unter den neueren über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen sind besonders die von Schulze zu nennen, welche einen weit geringeren Gehalt als die Saussure'schen ergaben. Das Mittel dieser in Rostock vom 18. October 1868 bis zum 31. Juli 1871 angestellten Beobachtungen war, 2,9197 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft. Das Maximum betrug 3,44 Vol., das Minimum 2,25 Vol. Henneberg fand in Weende in den Sommermonaten 1872 einen durchschnittlichen Gehalt von 3,2 Vol. Kohlensäure. Sowohl aus dem allgemeinen Diffusionsgesetze der Gase, wie aus der Wirkung der durch die Erwärmung des Bodens bedingten aufsteigenden Luftströmungen erklärt es sich, daß der Verlust der Kohlensäure, welchen die oberen Luftschichten durch wässerige Niederschläge erfahren, trotz ihres größeren specifischen Gewichtes immer wieder ausgeglichen wird. Auffallend ist es, daß die höheren Luftschichten sogar kohlensäurereicher sind, und der Kohlensäuregehalt im Allgemeinen mit der Höhe eher zu- als abzunehmen scheint. Dieses von dem jüngern Saussure nachgewiesene Verhältniß ist in neuerer Zeit von A. Schlagintweit bestätigt worden. Derselbe fand in den Umgebungen des Monte Rosa in einer Meereshöhe von 3162 bis 4224 Metern auf freien Erhebungen durchschnittlich 7,9, im Maximum selbst 9 bis 9,5 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft; der Kohlensäuregehalt war im Allgemeinen am höchsten bei schönem heitern Wetter, und sank, wenn der Beobachtungsort von dichten, aus der Tiefe kommenden Wolkenmassen umgeben war, im Minimum auf 5,9 Vol. In Berlin (32,5 Meter Meereshöhe) hatte derselbe Beobachter 3,9 bis 4,5 gefunden. Das Mittel der im Winter 1856/57 von Gilm beobachteten Kohlensäuregehalte der Luft zu Insbruck betrug 4,15, zwischen 3,8 und 4,6 schwankend.

Ueber den Kohlensäuregehalt der Luft in Städten gegenüber demjenigen der Landluft, und innerhalb der Städte in bewohnten Räumen, desgleichen in Viehställen gegenüber der Straßenluft, liegen vielseitige Beobachtungen vor, welche zum Theil mit Rücksicht auf diätetische Fragen, das Gesundheitsbedürfniß der Menschen und der Hausthiere betreffend, angestellt sind. Besondere Verdienste in letzterer Beziehung hat sich Pettenkofer in München erworben. Die Luft eines 14 Fuß hohen stark bewohnten Raumes enthielt am Boden in 10000 Raumtheilen 21,4, an der Decke 26,6 Vol. Kohlensäure; in Zimmern, wo noch keine Belästigung durch die Luftbeschaffenheit zu spüren war, 5 bis 9 Vol.; in einem gedrängt vollen Auditorium bis zu 32, in einem Kneipzimmer zu München 49, in einem gefüllten Schulzimmer sogar 72 (also fast 20 mal so viel wie die freie Luft!). In Verbindung mit diesen Beobachtungen stellte Pettenkofer Versuche an über den Luftwechsel in geschlossenen Räumen, und wies nach, daß ein solcher nicht nur durch die Ritzen der Fenster und Thüren, sondern auch durch die gebrannten Steine und den Mörtel der Wände stattfindet. In einem Zimmer mit dicht schließenden Thüren und Fenstern, worin durch Verbrennen von Kohle der Kohlensäuregehalt auf 141 in 10,000 Vol. gesteigert war, betrug er nach einer Stunde nur noch 51, nach 2 Stunden 22, nach 3 Stunden 12. Bei den erwähnten größeren Kohlensäuremengen in der Luft bewohnter Räume liegt die Frage nahe: wie sich der Kohlensäuregehalt der Luft selbst bei längerem Aufenthalte in einem solchen Raume ohne Nachtheil für die Gesundheit steigern könne, und wie hiernach je nach der Zahl der Personen in einem Wohn- und Schlafzimmer, desgleichen des Viehes in einem Stalle, die nothwendige kubische Größe des Raumes zu bemessen sei? Die Ansichten darüber sind sehr verschieden; mag man aber auch nicht sowohl der Kohlensäureanhäufung selbst, als vielmehr anderen mit ihr zugleich durch den lebenden Organismus exhalirten Stoffen, für deren Menge die quantitativ leichter bestimmbare Kohlensäure ein Ausdruck sein kann, schädliche Wirkungen auf die Gesundheit beimessen, so führt es praktisch zu gleichem Resultate, wenn man als Norm annimmt, daß überall, wo in Räumen, welche zu dauerndem Aufenthalte dienen sollen, der Kohlensäuregehalt auf $^{1}/_{1000}$ des Luftvolums gestiegen ist, für bessere Ventilation gesorgt werden müsse. Pettenkofer verlangt als genügenden Luftwechsel für menschliche Wohnräume pro Stunde 60 Kubikmeter auf 1 Person.

Von den sonstigen Quellen einer reichlichen localen Vermehrung von Kohlensäure in der Luft erinnern wir uns nochmals der Verbrennungs-, Verwesungs-, Gährungs- und Fäulnißprocesse. Die durch Vorgänge letzterer Art gebildete Kohlensäure bedingt u. a. den beim Kohlenstoff bereits besprochenen, durch Boussingault genau untersuchten Kohlensäuregehalt der Luft innerhalb des Bodens. Wir denken dabei ferner an die so häufigen Unglücksfälle, welche durch reichliche Ansammlung von Kohlensäure in Cloaken, Brunnenschachten, Gährungsräumen, Kellerräumen (z. B. Eiskellern mit Umkleidung und Bedeckung feuchter Torfmassen, welche als schlechte Wärmeleiter dienen sollen) herbeigeführt werden, wenn Personen,

ohne die Luft eines solchen Raumes durch ein hineingehaltenes brennendes Licht sondirt zu haben, sich in denselben begeben. Eine solche Sondirung sollte niemals unterbleiben, und das Verlöschen des Lichtes zu Maßregeln der Entfernung der Luft mittelst Ventilation oder der Kohlensäurebindung durch Ammoniak oder andere alkalische Substanzen (etwa Staub von Kalkhydrat oder noch besser einem pulverförmigen Gemische von Kalkhydrat mit Glaubersalz) auffordern. In Braunkohlengruben sorgt man durch besondere Ventilationsschachte für genügende Erneuerung der Luft.

Zu den besonders reichen und in vielen Ländern der Erde vorkommenden Bildungsherden von Kohlensäure gehören diejenigen, welche mit thätigen oder erloschenen Vulkanen in Verbindung stehen. An einzelnen Orten sind die dem Boden entströmenden Quantitäten von Kohlensäure dieses Ursprungs sehr bedeutend. Die zahlreichen Gasausströmungen in der Eifel z. B. liefern nach einer ungefähren Schätzung 5 Millionen Kubikfuß oder 6000 Centner Kohlensäure, eine Menge, zu deren Erzeugung durch Verbrennung 12000 Kubikfuß Holz erforderlich sein würden. Kann das ausströmende Gas nicht sofort frei in die Luft entweichen, strömt es z. B. in Bodensenkungen oder wohl gar in Höhlen aus, so daß vermöge seines großen specifischen Gewichtes sich eine kohlensäurereiche Schicht über dem Boden dauernd erhält, so ist das thierische Leben hier bedroht. Allgemein bekannt ist die Hundsgrotte am See Agnano zwischen Neapel und Puzzuoli, so benannt, weil hier in der drei Fuß über dem Boden lagernden Kohlensäureschicht Hunde sofort ersticken, während erwachsene Personen mit dem Kopfe diese Schicht überragen, und daher beim Aufrechtstehen nichts davon zu fürchten haben. Aehnliche Dunsthöhlen kommen auch in andern Ländern vor: in Deutschland z. B. bei Pyrmont, in Frankreich in der Auvergne; im Oriente ist besonders reich daran die Gegend des alten Phrygiens in Asien, wo im Alterthume das von Plinius und Strabo erwähnte Plutonium und Charonium als Zugänge zu der Unterwelt galten, und das Geräusch der in den Höhlen mit dem Gase hervorsprudelnden Quellen von den Priestern als Geisterstimmen aus dem Hades gedeutet und zu Orakelsprüchen ausgebeutet wurden. Die chemische Erklärung für die in den vulkanischen Herden stattfindende reichliche Kohlensäureentwickelung dürfte hauptsächlich aus der Einwirkung von Kieselsäure und Silicaten, secundär auch von Salzsäure, auf kohlensaures Calcium herzuleiten sein. Der nahe Zusammenhang mit dem vulkanischen Proceß spricht sich genügend in dem Zusammenstimmen der Localitäten und besonders darin aus, daß Schwankungen in der Reichlichkeit der Gasausströmung häufig dem Wechsel der vulkanischen Thätigkeit correspondirend beobachtet sind. In letzterer Beziehung darf nur an den Tod des älteren Plinius erinnert werden.

Dem Vorkommen der Kohlensäure in der Atmosphäre, sowie an den Ansammlungs- und Bildungsherden derselben entsprechend ist die Reichlichkeit ihres Vorhandenseins in den Gewässern, mit denen sie hier in Berührung kommt. Nach dem bekannten Absorptionsgesetze läßt sich aus der Zusammensetzung eines Gasgemisches und der Löslichkeit

seiner einzelnen constituirenden Bestandtheile in der betreffenden Flüssigkeit die Menge jedes Gases, welche bei hinreichender Berührung mit der Flüssigkeit gelöst wird, bestimmen, darnach also z. B. der Kohlensäuregehalt des Regenwassers, Flußwassers 2c., und es ist leicht begreiflich, daß das Quellwasser wegen der Beschaffenheit der Luft in den Bodenschichten, aus denen es entspringt, weit kohlensäurereicher und sauerstoffärmer sein müsse, als jene. An der freien Luft tauscht es seine Gase gegen diejenigen der Atmosphäre nach und nach aus, wobei ein vorhanden gewesener reichlicherer Kohlensäuregehalt sich durch Ausscheidung von Gasblasen, zunächst an den Wänden des Gefäßes, zu erkennen giebt, da die Gesammtmenge von Gas, welche nach Herstellung des Gleichgewichts mit der Atmosphäre gelöst bleiben kann, geringer ist als diejenige, welche das Wasser aus einem kohlensäurereicheren Gemische absorbirt. Der Gehalt einer Flüssigkeit an aufgelösten Gasen kann auch bedingt sein durch chemische Vorgänge, welche innerhalb der Flüssigkeit selbst stattfinden und bei denen die betreffenden Gase entbunden werden. Hieraus leitet sich z. B. der Kohlensäuregehalt der gegohrenen Getränke her, ebenso das Verschwinden des aufgelöst gewesenen Sauerstoffs und die Vermehrung des Kohlensäuregehaltes in Wasser, worin Thiere leben oder organische Substanzen faulen, und die umgekehrten Aenderungen in dem Verhältniß des Sauerstoffs zur Kohlensäure da, wo eine Entbindung des ersteren durch grüne Pflanzen bei Lichteinwirkung geschieht. Der Kohlensäuregehalt des den Boden durchfeuchtenden Wassers, und überhaupt die Zusammensetzung der Luft in diesem Wasser, wird daher nicht ausschließlich von derjenigen der Luft in den Poren des Bodens hergeleitet werden können, sie wird noch kohlensäurereicher und sauerstoffärmer sein müssen, als jenem Verhältniß entspricht.

Die Säuerlinge unter den Mineralwässern sind bei großer Verschiedenheit der Menge darin aufgelöster fester Substanzen durch größeren Gehalt an freier Kohlensäure ausgezeichnet. Die in dieser Beziehung berühmteren oder als Erfrischungsgetränk oder als Gesundbrunnen geschätzteren verhalten sich wie Wasser, welches unter einer den Atmosphärendruck mehr oder minder übersteigenden Pressung unter Ausschluß anderer Gase mit Kohlensäure gesättigt ist. Bei manchen derselben läßt sich der Zusammenhang dieser Kohlensäure mit den oben erwähnten vulkanischen Bildungsherden leicht erkennen oder wenigstens vermuthen, bei einigen ist ihr Ursprung auf Verwesung organischer Reste (Braunkohlen 2c.) zurückzuführen. Daß die mit Kohlensäure übersättigten Wässer, wenn sie aus der Tiefe, wo sie unter hohem hydrostatischen Druck das Gas absorbirt hatten, zu Tage treten, mehr oder minder imposante Sprudelerscheinungen, und je nach der Temperatur und den obwaltenden mechanischen Bedingungen mannigfaltig variirt, verursachen können, ist leicht begreiflich. — Als Beispiel von dem Kohlensäuregehalte eines Flußwassers, welches zu den minder reinen gehört, sei hier noch mitgetheilt, daß Poggiale in dem Wasser der Seine bei Paris zu verschiedenen Zeiten pro Liter 21 bis 26, durchschnittlich 23,3 Kubikcentimeter Kohlensäure

fand, abgesehen von der in Form einfach-kohlensaurer Salze darin enthaltenen, daneben 9 Kubikcentimeter Sauerstoff und 20 Stickstoff.

§. 86. In der lebenden Pflanze darf freie Kohlensäure schon darum für einen wichtigen Bestandtheil gelten, sofern sie bei dem vegetabilischen Lebensprocesse nach beiden Richtungen der Stoffmetamorphose hin, nämlich als von außen aufgenommenes, zur Bildung organischer Kohlenstoffverbindungen bestimmtes Material, und als Produkt des entgegengesetzten chemischen Vorganges, auftritt. Wir finden sie sowohl als Gemengtheil des die Hohlräume und saftleeren Zellen ausfüllenden Gasgemisches, wie in dem Zellsafte gelöst. Auch das die fleischige Masse des Obstes und anderer Früchte bildende Zellgewebe ist reich an Luft, und in dieser macht Kohlensäure einen nicht unwesentlichen, den Geschmack des Obstes vortheilhaft modificirenden Bestandtheil aus. Ebenso ist sie in fleischigen Wurzeln, in den Blättern und in allen übrigen Organen der Pflanzen enthalten. Hierüber liegen bis jetzt noch wenig genauere Versuche vor. Nachstehend einige Resultate einer von Schulze veranstalteten Versuchsreihe:

Zeit der Aufsammlung	Luft aus	Volumprocente		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
4. Okt. Nachm. 3—4 U.	den Hohlräumen von Georginenstengeln	16,47	82,03	1,50
5. „ Morg. $6^3/_4$ „	desgl.	18,45	— ?	— ?
6. „ Abds. 6 „	desgl.	0,0	83,05	16,95
10. „ Morg. 9 „	desgl.	18,64	80,17	1,19
11. „ „ $8^1/_2$ „	desgl.	19,84	— ?	— ?
8. „ „ 10 „	den Stengeln von Ricinus communis	3,908	89,59	6,502
12. „ Nachm. 4 „	desgl.	19,59	— ?	— ?
13. „ „ 4 „	den Blattstielen von Ricinus communis	— ?	— ?	1,112
14. „ „ 1 „	desgl.	— ?	— ?	1,72
7. „ Morg. 8 „	den Pericarpien von Schneebeeren	13,03	86,69	0,31
7. „ „ 10 „	den Pericarpien von Radischen	21,54	— ?	— ?
9. „ Nachm. 4 „	desgl.	20,07	78,16	1,77
7. „ „ 3 „	den Hohlräumen der Stengel v. Sonchus oleraceus	0,0	90,57	9,43
15. „ Mittag 12 „	desgl.	10,644	89,049	0,307
desgl.	dem Fruchtfleisch eines Apfels	20,756	70,773	8,471
desgl.	Kartoffeln*)	8,726	20,412	70,862

*) Es wurden 394 Gr. Kartoffeln von 1,0978 spec. Gew., also 358,9 Kubikcentimeter verwendet. Die Menge des durch Auskochen im luftleeren Raume ausgetriebenen Gases betrug 299,715 Kubikcentimeter (von 0° und bei 760^{mm} Barometerstand).

Zeit der Aufsammlung	Luft aus	Volumprocente		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
15. Okt. Mittag 12 Uhr	Kartoffeln*)	— ?	— ?	68,13
desgl.	desgl.**)	4,342	33,588	62,07
16. „ Morg. $10^1/_2$ „	Blätter von Dactylis glomerata	1,32	59,96	38,72
25. „ „ $9^1/_4$ „	Blätter der Trauerweide†)	2,340	20,29	46,37
10. „ „ 10 „	Blätter von Acacia armata††)	2,78	25,76	71,46

Die Versuche sind bei weitem nicht zahlreich genug, umfassen namentlich nur die dem Abschluß der Vegetationsperiode sich nähernde Zeit, um zu bestimmten allgemeinen Folgerungen zu berechtigen. Ueberraschend war die geringe Constanz in der Zusammensetzung der Luft in den Hohlräumen der Stengel einer und derselben Pflanze, am meisten aber der reiche Kohlensäuregehalt und das Zurücktreten des Sauerstoffs im saftigen Zellgewebe nicht nur in den Kartoffeln, sondern auch in grünen Blattgebilden, aus welchen noch dazu die Luft am Tage bei hellem Wetter entnommen wurde, also unter Umständen, wo man eher einen großen Sauerstoffgehalt hätte erwarten können. Der relativ geringe Kohlensäuregehalt der Luft aus dem Fruchtfleische eines Apfels erklärt sich daher, daß die Abscheidung der Luft nur bei gewöhnlicher Temperatur durch das Toricelli'sche Vacuum geschah, daher wahrscheinlich der größte Theil der Kohlensäure in dem Fruchtsafte gelöst blieb.

Von dem Vorkommen der Kohlensäure im Thierkörper als Gemengtheil der ausgeathmeten Luft sowie als Bestandtheil der verschiedenen Gasgemische im Körper war schon früher die Rede. Hier sei nur wiederholend und ergänzend bemerkt, was zunächst den Kohlensäuregehalt der ausgeathmeten Luft betrifft, daß derselbe beim Menschen, wo diese Verhältnisse am genauesten ermittelt sind, durchschnittlich etwas über 4 Volumprocente beträgt, ferner, daß der Procentgehalt an Kohlensäure bis zu einem gewissen Grade um so mehr wächst, je länger die Luft in den Lungen zurückgehalten wird (je mehr die Spannung derselben innerhalb der Lungenzellen sich dem Gleichgewichte der Kohlensäurespannung im Blute nähert), daß also die ausgeathmete Luft um so reicher an Kohlensäure wird, je verlangsamter das Athmen ist und je weniger Luft sich

*) 224,7 Kubikcentimeter Kartoffeln gaben 223,3 Kubikcentimeter Luft (von 0° und bei 760^{mm} Barometerstand).

**) 179 Kubikcentimeter Kartoffeln gaben 157,22 Kubikcentimeter Luft (von 0° und bei 760^{mm} Barometerstand).

†) Hatten bereits etwas Nachtfrost bekommen, schienen jedoch nicht davon afficirt zu sein.

††) Aus dem Gewächshause.

in den Lungen befand. Diese Verhältnisse sprechen sich deutlich aus in nachstehenden Zahlenresultaten einer darauf bezüglichen Versuchsreihe:

Zahl der Athemzüge in der Minute	Kohlensäuregehalt der ausgeathmeten Luft	In der Minute ausgeathmetes Luftvolumen in Kubikcentimetern	In der Minute ausgeathmetes Kohlensäurevolumen nach Kubikcentimetern
6	5,1	3000	168
12	4,1	6000	246
24	3,3	12000	372
48	3,0	24000	720
96	2,7	48000	1296

Alles, was auf Vermehrung des Kohlensäuregehaltes im Blute wirkt, wohin u. a. gesteigerter Stoffumsatz im Körper gehört, bewirkt durch Vermittelung der dabei agirenden Nerventhätigkeit eine unwillkürliche Steigerung der Frequenz und Tiefe der Athemzüge, so daß sowohl der Kohlensäuregehalt des Blutes, als derjenige der ausgeathmeten Luft einer mittleren Größe genähert bleibt. Weiteres über diese Verhältnisse muß dem speciell physiologischen Studium überlassen bleiben.

§. 87. Die Darstellung der Kohlensäure, um von ihr zu wissenschaftlichen Versuchen, desgleichen zur Fabrikation künstlicher Mineralwässer Gebrauch zu machen, beruht hauptsächlich auf ihrer Abscheidung aus kohlensauren Salzen durch eine stärkere Säure, in einzelnen Fällen auch durch bloßes Erhitzen von kohlensauren Salzen, welche bei mäßigem Erhitzen Kohlensäure abgeben. Zu technischer Verwendung in Fällen, wo sie nicht frei von Stickstoff und anderen indifferenten Beimengungen zu sein braucht, z. B. bei der Runkelrübenzuckerfabrikation zur Ausscheidung des überschüssigen Kalkes aus dem Safte, wird sie auch durch Verbrennung von Kohle bereitet. In kleineren Mengen bereitet man die Kohlensäure aus kohlensaurem Calcium und Salzsäure; der Vorgang dabei ist folgender:

$$\underset{\text{kohlens. Calcium}}{CO_3\,Ca} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{Ca\,Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} \text{ und } \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

Das hierbei entstehende Chlorcalcium findet mannigfache Anwendung in der Chemie. Ganz rein erhält man die Kohlensäure aus Marmor (ganz reinem kohlens. Calcium) und Salzsäure. Zur Ausführung des Versuches dient eine Gasentwickelungsflasche, worin sich der mit Wasser übergossene Marmor in mäßig zerkleinerten Stücken befindet (†); die durch den Trichter eingegossene Salzsäure darf nicht zu concentrirt sein, damit nicht das sich entwickelnde Kohlensäuregas Salzsäuredämpfe mit fortreißen könne. Um das Gas von verunreinigenden Beimengungen zu befreien, läßt man es durch ein mit gekörnter Kohle, welche bei jedem Versuche zu erneuern ist, gefülltes Rohr hindurchgehen; die Kohle absorbirt nicht nur die mit dem Gase emporgerissenen Spritzpartikelchen der

sauren Flüssigkeit, sondern auch etwaigen Salzsäuredampf und besonders die zwar geringen, aber stark bituminös riechenden Beimengungen, welche das Gas aus unreinem kohlensaurem Calcium aufnimmt. Soll das Gas trocken sein, so läßt man es nachher noch durch eine Vorlage mit starker Schwefelsäure und von da durch ein Chlorcalciumrohr gehen. Zur Bereitung der Kohlensäure in größerem Maßstabe dient statt der Salzsäure die billigere Schwefelsäure; da diese aber mit dem Calcium eine schwerlösliche Verbindung (Gyps) bildet, wodurch alsbald nach begonnener Einwirkung der Säure auf das kohlensaure Calcium dieses incrustirt und die weitere Wirkung der Säure gehemmt wird, so muß das kohlensaure Calcium pulverförmig sein, und durch ein Rührwerk immer wieder von neuem der Einwirkung der wässerigen Schwefelsäure zugänglich gemacht werden. Nimmt man statt des kohlensauren Calciums kohlensaures Magnesium (Magnesit), so fällt jene Schwierigkeit weg, da das sich bildende schwefelsaure Magnesium löslich ist, auch leicht anderweitig zu verwenden ist. Eine vollkommen trockene Kohlensäure erhält man aus einem Gemische von zweifach-chromsaurem Kalium mit kohlensaurem Calcium durch Erwärmen bis zum Schmelzen des ersteren Salzes. Auch die bei Gährungs- und Verwesungsprocessen gebildete Kohlensäure, sowie diejenige der Säuerlinge ähnlichen Ursprungs hat man zu einzelnen technischen Zwecken nutzbar gemacht.

§. 88. Physikalisches Verhalten der Kohlensäure. Die Kohlensäure ist unter gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, farblos, von stechendem schwachsäuerlichem Geschmack. Ihre lichtbrechende Kraft, diejenige der atmosphärischen Luft = 1 gesetzt, ist = 1,526. Die spec. Wärme des Kohlensäuregases ist, nach Regnault, bei constantem Druck, verglichen mit derjenigen des gleichen Gewichtes Wasser = 0,2164. Den Wärmeausdehnungscoëfficienten hat Magnus zu 0,369087, Regnault für constanten Druck zu 0,371 bestimmt. Das spec. Gewicht des Kohlensäuregases ist = 1,524; ein Liter desselben wiegt bei 0° und 760^{mm} Barometerstand = 1,977 Gr.

Mit dem specifischen Gewichte im Zusammenhange steht das Verhalten der Gase in Bezug auf Diffusion, und mag hier eine kurze Bemerkung darüber Platz finden. Es ist eine Eigenthümlichkeit aller Gase, daß, wenn irgend welche derselben mit einander unmittelbar oder durch poröse Scheidewände getrennt, in Berührung kommen, sie selbst dem ungleichen spec. Gewicht entgegen, also auch, wenn das schwerere Gas sich unterhalb des leichteren befindet, in einander überströmen (diffundiren), bis sie in allen ihren Theilen gleichartig gemischt sind. Sind die in einander diffundirenden Gase durch poröse Scheidewände getrennt, so hat die Natur der letzteren keinen Einfluß auf den Diffusionsvorgang, vielmehr ist die Diffusion nur nach Maßgabe der Verengerung und der Länge der Poren verzögert. Für die Abhängigkeit der Diffusion von dem specifischen Gewichte nun gilt das zuerst von Graham festgestellte Gesetz: daß die Volumina der durch Diffusion ausgetauschten Gase oder die Geschwindigkeiten, womit durch eine poröse Scheidewand getrennte Gase in entgegengesetzter Richtung die Scheidewand durchströmen,

sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren specifischen Gewichten verhalten. Da also z. B. die Quadratwurzeln der spec. Gewichte von Wasserstoff und atmosphärischer Luft sich verhalten wie: 1 : 3,8 so strömt in derselben Zeit 3,8 mal so viel Wasserstoff zu atmosphärischer Luft, als letztere zu jenem; die Quadratwurzeln der spec. Gewichte von Kohlensäure und atmosphärischer Luft verhalten sich wie 1 : 0,81; es strömen daher in derselben Zeit, in welcher 100 Raumtheile atmosphärischer Luft zu Kohlensäure strömen, von letzterer nur 81 Volumina in entgegengesetzter Richtung. Das Gesetz trifft jedoch, wie Bunsen nachgewiesen hat, in der Wirklichkeit nur annähernd zu; die Abweichung erklärt sich daraus, daß der Widerstand, dem die Gase beim Durchgang durch capillare Röhren begegnen, in einem Verhältniß zu ihren Dichtigkeiten steht, wonach bei gleichem Drucke die Quadrate der Ausströmungsgeschwindigkeiten sich umgekehrt wie die specifischen Gewichte verhalten.

§. 89. Der Diffusion der Gase in einander vergleichbar ist das Uebergehen derselben in Flüssigkeiten und der Wechselverkehr der von Flüssigkeiten gelösten Gase mit freien Gasen, welche mit der Oberfläche der Flüssigkeit entweder in unmittelbarer Berührung oder von der Flüssigkeit durch eine poröse resp. durchfeuchtete Membran getrennt sind. Die Auflösung der Gase durch Flüssigkeiten nennt man Absorption. Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit wird ausgedrückt durch den betreffenden Absorptionscoëfficienten. Man versteht darunter das auf 0° reducirte Gasvolumen, welches von der Volumeinheit der Flüssigkeit unter dem Quecksilberdrucke von 760mm absorbirt wird. Für dieselben Substanzen ändert sich der Absorptionscoëfficient mit der Temperatur; im Allgemeinen vermindert er sich mit Zunahme derselben. Bei einer und derselben Temperatur ist er aber von dem Drucke (innerhalb gewisser Grenzen) unabhängig; es sind also, soweit die Gase dem Mariotte'schen Gesetze folgen, unter sonst gleichen Umständen die von einer Flüssigkeit absorbirten Gewichtsmengen eines Gases dem Drucke proportional: wenn z. B. der Absorptionscoëfficient der Kohlensäure für Wasser bei 13°,8 C. = 1,0652 ist, also 1 Liter Wasser 1,0652 Liter Kohlensäure absorbirt, deren Gewicht bei 760mm Quecksilberdruck annähernd 2 Gr. beträgt, so absorbirt dasselbe Volumen Wasser von der unter dem vierfachen Drucke (4 Atmosphären) befindlichen Kohlensäure gleichfalls 1,0652 Liter, deren Gewicht aber dieser Verdichtung entsprechend auch das vierfache, d. i. ungefähr 8 Gramm, ist. Der Absorptionscoëfficient des Wassers für Kohlensäure ist nach Bunsen bei 4°,4 C. = 1,4698, bei 8°,4 = 1,2426, bei 13°,8 = 1,0652, bei 16°,6 = 0,9692, bei 19°,1 = 0,8963, bei 22°,4 = 0,8642. Es leitet sich hieraus die für alle Temperaturen innerhalb der beobachteten Grenzen gültige Interpolationsformel: $\alpha = 1{,}7967 - 0{,}07761\,t + 0{,}0016424\,t^2$ her, in welcher Formel α den Absorptionscoëfficienten und t die betreffende Temperatur in Graden C. ausgedrückt bedeutet. Für Alkohol und Kohlensäure ist diese Formel: $\alpha = 4{,}32955 - 0{,}09395\,t + 0{,}00124\,t^2$, wonach sich der Absorptionscoëfficient des Alkohols für Kohlensäure bei

15° C. zu 3,2, also ungefähr 3mal so groß, als derjenige des Wassers für Kohlensäure berechnet.

Die Absorption der Gase eines Gemenges mehrerer derselben erfolgt nach Verhältniß des verminderten Drucks, den jedes einzelne Gas ausüben würde, wenn es sich allein in dem von dem Gasgemenge erfüllten Raume befände. Denken wir uns z. B. ein Gasgemisch (atmosphärische Luft) aus 0,2096 Sauerstoff, 0,790 Stickstoff und 0,0004 Kohlensäure bestehend, so beträgt der partiäre Druck, welchem entsprechend das Sauerstoffgas von einer der Luft dargebotenen Flüssigkeit absorbirt wird, nur 20,96 Procent des ganzen Luftdrucks ꝛc. Der Absorptionscoëfficient des Wassers für Luft jener Zusammensetzung ist daher = 0,2096. 0,0372 + 0,79. 0,0142 + 0,0004. 0,932 = 0,007797 + 0,011218 + 0,000373 = 0,019388, und es berechnet sich die procentische Zusammensetzung der bei 18° vom Wasser absorbirten Luft = 40,125 Sauerstoff, 57,861 Stickstoff und 1,924 Kohlensäure. Bei 0° ist der Absorptionscoëfficient für das ganze Gasgemisch = 0,024776 und der Procentgehalt der absorbirten Luft an Sauerstoffgas = 34. Bestände das dem Wasser zur Absorption dargebotene Luftgemenge aus 0,193 Sauerstoff, 0,79 Stickstoff und 0,017 Kohlensäure (etwa Luft in einer tieferen Bodenschicht), so würde sich die Gesammtmenge der Luft, welche Wasser von 18° aus jenem Luftgemenge absorbirt, zu 0,0342316, und die procentische Zusammensetzung der absorbirten Luft zu 20,97 Sauerstoff, 32,74 Stickstoff und 46,28 (!) Kohlensäure berechnen. Es liegt nahe, einen relativ so großen Kohlensäuregehalt mit oben berichteter Zusammensetzung der in den Pflanzenzellen enthaltenen Luft in Zusammenhang zu bringen.

Kommt eine luftleere Flüssigkeit mit einem abgesperrten, also der Menge nach beschränkten Gase in Berührung, so vermindert sich die Spannkraft des letzteren, bis der entsprechende Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Denken wir uns als einfachsten Fall: 1 Liter Wasser sei bei 13°,8 mit 1,0652 Liter Kohlensäuregas in Berührung, so ist dies gerade diejenige Menge, welche es absorbiren kann; es wird aber, indem die Absorption vor sich geht, in jedem Momente die Dichtigkeit des rückständigen Gases, also sein Druck gegen die Flüssigkeit sich vermindern, und die Absorption vollendet sein, wenn die Dichtigkeit oder der Druck auf die Hälfte des ursprünglichen Betrages gesunken ist. Man kann sich denken: es werde, sobald das Gas mit dem luftleeren Wasser in Berührung kommt, jenem ein luftleerer Raum von der Größe, welche dem Produkte aus dem Volumen des Wassers und deren betreffenden Absorptionscoëfficenten entspricht, zur Ausdehnung dargeboten, und setze sich mit demselben in's Gleichgewicht. Betrüge das Volumen des Kohlensäuregases 2 Liter, dasjenige des Wassers 1 Liter, so würden jene 2 Liter sich auf den Raum von 2 + 1,065 Liter ausdehnen, und nach vollendeter Absorption die Spannkraft des unabsorbirten Gases noch $\frac{2}{3 + 0{,}65}$ der ursprünglichen sein.

Wird eine Flasche mit Wasser, welches unter einem Drucke von

mehreren Atmosphären mit Kohlensäure gesättigt ist, an der freien Luft geöffnet, so bietet es die gewöhnlichen Erscheinungen moussirender Flüssigkeiten dar: unter Aufschäumen entweicht schnell ein großer Theil des Gases; allmälig verlangsamt setzt sich die Gasentwickelung aus allen Theilen der Flüssigkeit fort, indem sie relativ stärker an Rauhigkeiten der Glasfläche oder an Partikelchen fester Substanz, welche in das Wasser geworfen sind, bemerklich ist, und die einzelnen Gasbläschen bei ihrem Emporsteigen in der Flüssigkeit sich vergrößern. Die Gasentwickelung hört auf, wenn die Spannkraft des noch absorbirt gebliebenen Gases sich gegen das über der Oberfläche der Flüssigkeit unter dem Drucke der Atmosphäre befindliche Kohlensäuregas in's Gleichgewicht gesetzt hat. Befindet sich aber nicht mehr Kohlensäure, sondern nur atmosphärische Luft über dem Wasser, so diffundirt die von letzterem noch absorbirt gewesene Kohlensäure in die Luft, und an ihre Stelle diffundiren aus der Atmosphäre deren Bestandtheile, also Sauerstoff und Stickstoff, in das Wasser. Wenn dieser Gasaustausch nicht so schnell vor sich geht, als käme das kohlensäurehaltige Wasser in den luftleeren Raum, und als diffundirten die Gase der Atmosphäre in luftleeres Wasser, so erklärt sich dies daraus, daß im ersten Momente jene Voraussetzung nur für die oberste Flüssigkeitsschicht zutrifft, und von dieser aus abwärts die Bewegung der Gase durch die Flüssigkeit erschwert ist. Kohlensäure diffundirt aus Wasser viel schwerer, als Sauerstoff und Stickstoff. Ist daher Wasser mit Kohlensäure, welche nicht ganz frei von jenen Gasen ist, unter erhöhtem Drucke gesättigt, so entweicht, indem es an die freie Luft kommt, die dem Ueberdruck über die Atmosphäre entsprechende Menge Kohlensäure mit einem Male, und sogar zugleich ein Theil des ihrer Löslichkeit unter dem einfachen Atmosphärendrucke entsprechenden Quantums auf einmal, indem sie durch das Sauerstoff- resp. Stickstoffgas mit fortgerissen wird. Bei der Fabrikation der moussirenden Mineralwässer ist daher sehr darauf zu achten, daß bei der Sättigung mit Kohlensäure die anderen Gase vollkommen ausgeschlossen bleiben.

Der dem Lebensprocesse dienende Gasaustausch zwischen verschiedenen Theilen des lebenden Körpers unter einander, und namentlich zwischen der organischen Säftemasse und der atmosphärischen Luft oder dem umgebenden Wasser, findet in vielfach modificirter Weise statt. Es ist eine ununterbrochene Folge von Absorptions- und Diffusionsvorgängen, zu deren Verständniß ein specielles Eingehen auf die besonderen physiologischen Verhältnisse erforderlich ist.

§. 90. Unter den physikalischen Eigenschaften der Kohlensäure ist eine der bemerkenswerthesten ihre Fähigkeit, durch Zusammendrückung in tropfbar-flüssige Aggregatform und aus dieser durch hinreichende Erkaltung in festen Zustand überzugehen. Faraday, der 1823 zuerst die Zusammendrückbarkeit der Kohlensäure nachwies, bediente sich zu seinen Versuchen einer sehr einfachen Vorrichtung, nämlich eines in der Mitte unter einem stumpfen Winkel gebogenen starkwandigen Glasrohres; in das eine zugeschmolzene Ende wurde englische Schwefelsäure gebracht, über diese und von ihr durch eingeschobene Platinfolie getrennt, kohlen-

saures Ammonium, darauf wurde das Ende des andern Schenkels ebenfalls zugeschmolzen, und nun das Rohr so geneigt, daß die Schwefelsäure nach und nach mit dem kohlensauren Ammonium in Berührung kam; es zeigte sich, nachdem ungefähr 40 mal so viel Kohlensäure entwickelt war, als in dem offenen Rohre den Raum desselben füllen würde, in dem abwärts gerichteten, durch ein Kältegemisch abgekühlten Ende des leeren Schenkels eine farblose, tropfbare Flüssigkeit, welche als durch ihren eigenen Druck verdichtete Kohlensäure erkannt wurde. Erst im Jahre 1835 gelang es Thilorier, die flüssige Kohlensäure zum Erstarren zu bringen. Es zeigte sich, daß bei der Verdampfung der flüssigen Kohlensäure an freier Luft eine so reichliche und schnelle Wärmebindung stattfindet, daß ein Theil der Kohlensäure dabei zu einer festen Masse erstarrt. Seit der angegebenen Zeit sind verschiedene Apparate construirt worden, die es gestatten, auf gefahrlose Weise flüssige Kohlensäure in größeren Mengen darzustellen; einige dieser Apparate haben schon Anwendung zur künstlichen Eisbereitung gefunden.

Die flüssige Kohlensäure ist farblos, ungefähr von der Consistenz des Wassers; sie schwimmt auf Wasser und löst sich in demselben nur wenig, dagegen mischt sie sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl; Kampher ist leicht, Jod nur wenig, Sauerstoffsalze sind nicht darin löslich; ihr Elektricitätsleitungsvermögen und ihre chemische Wirkung auf andere Körper sind sehr gering, ihr spec. Gewicht beträgt bei — 10° C. 0,9517; beim Erwärmen dehnt sie sich so stark aus, daß ihr Wärmeausdehnungscoëfficient noch denjenigen der Gase übersteigt; denn während atmosphärische Luft sich von 0° bis 20° um 7,32 Procent ihres Volums ausdehnt, vergrößert die flüssige Kohlensäure bei derselben Erwärmung ihr Volumen um 14,57 Procent. Die Spannkraft der Kohlensäure wächst bedeutend mit der Temperatur; sie beträgt bei — 20° C. 23,65, bei 0° 36, bei + 10° 46, bei + 19° 57, bei 27° 68, bei 34°,5 sogar 80 Atmosphären. Läßt man flüssige Kohlensäure an der Luft verdunsten, so erstarrt durch die Verdunstungskälte ein Theil zu einer lockeren, weißen, undurchsichtigen Masse; diese feste Kohlensäure verhält sich auf festen Oberflächen aufruhend, als werde sie von einer Gasschicht getragen; gegen die Haut gedrückt erzeugt sie eine weiße Blase, ähnlich einer Brandblase. Wegen ihrer niederen Temperatur, und weil zu ihrer Verdampfung zugleich die dem Uebergang in den flüssigen Zustand entsprechende Wärmebindung erforderlich ist, verdampft sie so langsam, daß die Verflüchtigung einer Menge von nur 20—25 Gramm sich bei 25° erst innerhalb einiger Stunden vollendet. Der Gefrierpunkt der Kohlensäure liegt bei — 65°; beim Verdunsten an der Luft erzeugt sie eine Kälte von — 79°, mit Aether gemischt unter der Luftpumpe eine solche von — 110°.

Das chemische Verhalten der Kohlensäure.

§. 91. Die Verbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ist in der Kohlensäure nicht so fest, daß sie nicht unter gewissen Einflüssen

aufgehoben werden könnte. So z. B. entziehen Kalium und Natrium bei mäßiger Glühhitze der Kohlensäure Sauerstoff unter Abscheidung von Kohle. In der Glühhitze giebt die Kohlensäure an Wasserstoff, Eisen, Zink und namentlich an Kohlenstoff selbst, die Hälfte ihres Sauerstoffs ab und wird zu Kohlenoxyd. Durch eine Hitze von 1300° sowie beim Durchschlagen elektrischer Funken wird sie theilweis in Kohlenoxyd und Sauerstoff zersetzt. Von größter Bedeutung ist die den Resultaten nach, aber nicht nach den dabei vermittelnden Vorgängen bekannte Zersetzung, welche die Kohlensäure in der lebenden Pflanze unter Einwirkung des Sonnenlichtes erfährt. Wir wissen davon nur, daß dem Verschwinden der Kohlensäure Freiwerden von Sauerstoff und die Entstehung verbrennlicher organischer Substanz entspricht, und daß an dem Herde dieses Vorganges zugleich Blattgrün (Chlorophyll) auftritt. Der Pflanzenphysiologie wird es vorbehalten bleiben, diesen ganzen Assimilationsproceß näher aufzuklären.

Die Anfangs schon angeführte Formel $CO_3\ H_2$ zeigt, daß die Kohlensäure eine zweibasische Säure ist. Sie bildet daher zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure. Neutral sind die Salze, in denen die beiden Wasserstoffatome je durch ein einwerthiges oder zusammen durch ein zweiwerthiges Metallatom ersetzt sind. Bezeichnen wir mit $\overset{|}{M}$ ein einwerthiges, mit $\overset{||}{M}$ ein zweiwerthiges Metall, so haben wir für die neutralen Salze die beiden allgemeinen Formeln $C\,O_3\ \overset{|}{M}_2$ und $CO_3\ \overset{||}{M}$. Die sauren Salze haben darnach die Formeln $CO_3\ H\ \overset{|}{M}$ und $(CO_3\ H)_2\ \overset{||}{M} = \begin{matrix} CO_3\ H \\ CO_3\ H \end{matrix} > \overset{||}{M}$.

Die Kohlensäure ist eine der schwächsten Säuren; es spricht sich dies in der Leichtzersetzbarkeit ihrer Salze, in der alkalischen Reaction ihrer Verbindungen mit den Alkalimetallen ꝛc. aus. Aus ihren Verbindungen wird sie durch die meisten übrigen Säuren ausgetrieben. Auch im freien Zustande treten ihre sauren Eigenschaften nur wenig hervor. Der Lackmusfarbstoff wird zwar von wässeriger Kohlensäure schwach geröthet, diese Färbung verschwindet aber an der Luft. Mit Ausnahme der Salze des Ammoniums und der Alkalimetalle werden alle kohlensauren Salze durch höhere Hitzegrade zersetzt.

Nach der Formel $CO\,(OH)_2$ können wir die Kohlensäure betrachten als die Hydroxydverbindung des zweiwerthigen Radicals Carbonyl $\overset{||}{CO}$, welches dieselbe Zusammensetzung wie das Kohlenoxyd hat und geradezu mit diesem identificirt werden kann.

§. 92. Nachdem über die vielseitigen directen und indirecten Beziehungen der Kohlensäure zum vegetabilischen und animalischen Lebensproceß schon zu wiederholten Malen die Rede gewesen, soweit es eben ohne näheres Eingehen auf den organisch-chemischen Proceß geschehen kann, bleibt noch übrig, einige Worte ihrer qualitativen und quantitativen Bestimmung zu widmen, da diese Arbeiten mit zu den häufigsten

gehören, welche dem Agriculturchemiker begegnen. Wo die Kohlensäure in größeren Mengen auftritt, verräth sich ihre Gegenwart häufig schon durch ihre physiologischen Wirkungen beim Einathmen des betreffenden Gasgemisches oder beim Trinken einer mit Kohlensäure übersättigten Flüssigkeit, ferner an der beim Trocknen wieder schwindenden Röthung des befeuchteten Lackmuspapiers, das freie Gas durch seine Absorption von wässerigen Alkalien, durch das gegen die atmosphärische Luft größere specifische Gewicht, durch das Verlöschen eines hineingebrachten brennenden Körpers, und durch den beim Schütteln des Gases mit Kalk- oder Barytwasser hervorgebrachten Niederschlag, welcher sich in wässerigen Säuren unter Aufbrausen löst; diese Lösungen werden, nachdem die darin absorbirt gebliebene Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben ist, von Ammoniak nicht getrübt. Auch kleinere Mengen von Kohlensäure, wie sie z. B. in atmosphärischer Luft enthalten sind, verrathen sich durch die mit Kalk- oder Barytwasser hervorgebrachte Trübung und durch das charakteristische Verhalten der so entstandenen Fällungen. Wegen der, wenn auch nur höchst geringen Löslichkeit des kohlensauren Calciums in Kalkwasser muß letzteres in den Fällen, wo noch geringste Spuren von Kohlensäure erkannt werden sollen, durch längeres Digeriren mit kohlensaurem Calcium an diesem bereits gesättigt sein. Das aus Lösungen durch Erhitzen oder aus kohlensauren Salzen durch Säuren ausgetriebene Kohlensäuregas erkennt man als solches mit denselben Mitteln, wie das schon ursprünglich freie; geschieht die Zersetzung in einem Glasrohre, so verräth sich die Gegenwart der Kohlensäure in der über der Flüssigkeit oder dem Gemische befindlichen Luft dadurch, daß ein an der Spitze eines Glasstabes, den man in diese Luft hineinhält, haftender Tropfen klaren Barytwassers sich trübt.

Die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure sind sehr verschieden, je nachdem dieselbe in einem Gasgemische oder in ihren Salzen bestimmt werden soll. Aus letzteren treibt man die Kohlensäure durch eine stärkere Säure (Salzsäure) aus und mißt entweder das Volumen des frei werdenden Gases oder es giebt, bei passend construirten Apparaten, der Gewichtsverlust unmittelbar die Menge der frei gewordenen Kohlensäure an. Für die Bestimmung der Kohlensäure in Wässern kann sehr zweckmäßig der von Schulze zur Bestimmung der Salpetersäure angegebene Apparat verwandt werden. Zu dem Zwecke versieht man einen etwa 200 CC. fassenden Kochkolben mit einem Gasentwickelungsrohr, welches in der Mitte durchschnitten ist und dessen beide Theile durch einen Kautschukschlauch mit einander verbunden sind. Man füllt den Kolben ungefähr zu $^2/_3$ mit destillirtem Wasser, bringt dieses zum Kochen und erhält es so lange darin, bis man annehmen kann, daß alle atmosphärische Luft aus dem Kolben verdrängt und dieser nur noch mit Wasserdampf gefüllt ist. Ist dieser Punkt erreicht, so taucht man das Ende des Gasentwickelungsrohres in die in einem Becherglase befindliche und gewogene Menge des zu untersuchenden Wassers und entfernt in demselben Momente die Flamme unter dem Kolben. Der in letzterem befindliche Wasserdampf kühlt sehr schnell ab, verdichtet sich, und in Folge

davon tritt durch das Gasentwickelungsrohr von dem zu untersuchenden Wasser in den Kolben. Durch Zusammendrücken des Kautschukschlauches mit den Fingern ist man im Stande, auf diese Weise eine beliebige Menge Wasser in den Kolben treten zu lassen. Ist dieser gut zur Hälfte gefüllt, so taucht man das Ende des Rohres (natürlich muß während dessen der Kautschukschlauch zusammengedrückt sein, was am besten durch eine Klemmschraube geschieht) in vorher ausgekochtes destillirtes Wasser und spült so das Glasrohr nach, um alles noch in ihm befindliche Wasser in den Kolben zu treiben. Das Ende des Rohres wird dann unter Quecksilber getaucht und unter die Oeffnung einer mit Quecksilber gefüllten Glocke gebracht. Man bringt jetzt die Flamme wieder unter den Kolben, während man den Kautschukschlauch mit den Fingern zusammendrückt und den Druck erst aufhören läßt, wenn das bei momentanem Nachlaß des Druckes in das Rohr gestiegene Quecksilber durch den innern Druck zurückgedrängt wird. Die beim Kochen aus dem Wasser entweichende Luft tritt mit mehr oder weniger Wasser in die Glocke über. Zeigen sich in dem überdestillirten Wasser keine Luftblasen mehr, so unterbricht man den Versuch und mißt jetzt die in der Glocke befindliche Luft. Auf diese Weise ist es möglich, die Kohlensäure, den Sauerstoff und den Stickstoff, die im Wasser enthalten waren, durch einen Versuch zu bestimmen. In derselben Weise läßt sich dann auch die an Basen gebundene Kohlensäure in einem Wasser bestimmen. — Die Bestimmung der Kohlensäure in einem Gasgemenge geschieht auf verschiedene Weise, je nachdem der Procentgehalt des Gases an Kohlensäure groß oder klein ist. Im ersteren Falle berechnet man die Kohlensäuremenge aus der Volumsverminderung, welche in einem abgemessenen Volumen des Gases durch Aetzkali hervorgebracht wird. Bei kleinen Mengen Kohlensäure, z. B. bei Bestimmung der in der atmosphärischen Luft enthaltenen, läßt man vermittelst eines Aspirators eine bestimmte Menge Luft durch einen mit Barytwasser gefüllten Kugelapparat streichen und berechnet entweder aus der Menge des gefällten kohlensauren Baryums die Kohlensäure, oder man wendet titrirtes Barytwasser an; zum Zurücktitriren benutzt man Oxalsäurelösung und Curcumatinctur. Näher auf diese Methoden einzugehen, ist hier nicht der Ort.

Das Kohlenoxyd.

CO.

§. 93. Diese Verbindung bildet sich auf mannigfache Weise, namentlich wenn Kohle bei unvollständigem Luftzutritte verbrennt, ferner wenn Kohle mit Zinkoxyd, Eisenoxydul oder anderen schwer reducirbaren Metalloxyden geglüht wird. Kohlensäure mit glühender Kohle oder metallischem Eisen in Berührung wird zu Kohlenoxyd reducirt; ebenso bildet es sich beim Glühen vieler kohlensaurer Salze mit Kohle. Auch beim Erwärmen vieler organischer Körper für sich oder mit Schwefelsäure

entsteht Kohlenoxyd. Am leichtesten erhält man es auf diese Weise beim Erwärmen concentrirter Schwefelsäure mit Oxalsäure, welche letztere dabei in Wasser und ein aus gleichen Raumtheilen Kohlensäure und Kohlenoxyd bestehendes Gasgemisch zerfällt; leitet man dies Gasgemenge durch Natronlauge, so wird die Kohlensäure gebunden und es entweicht reines Kohlenoxyd. Ein sehr reines Kohlenoxyd erhält man durch vorsichtiges Erwärmen einer Mischung von 1 Theil Blutlaugensalz und 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben und Waschen des sich entwickelnden Gases durch Kali- oder Natronlauge.

Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, schwach aber eigenthümlich riechendes, nicht condensirbares Gas von 0,967 spec. Gewicht. Es ist brennbar und brennt mit wenig leuchtender schön hellblauer Flamme zu Kohlensäure, deren Volumen genau demjenigen des verbrannten Kohlenoxyds gleicht. Ein Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff detonirt beim Entzünden durch den elektrischen Funken oder einen brennenden Körper. Sein physiologisches Verhalten zum thierischen Organismus ist höchst bemerkenswerth, da es schon in kleinen Mengen giftig wirkt; ein Bruchtheil eines Procentes an Kohlenoxyd in der Luft, welche eingeathmet wird, führt Betäubung und Uebelkeit, bei längerer Einathmung eines solchen Gemenges noch schlimmere Wirkungen und selbst den Tod herbei; die bekannten Kohlendunstvergiftungen sind wohl stets auf die Gegenwart von Kohlenoxyd zurückzuführen. — In Wasser ist das Kohlenoxyd sehr wenig löslich; 100 Volum Wasser absorbiren davon bei gewöhnlicher Temperatur $2\frac{1}{2}$ Vol.; in Alkohol dagegen ist es viel leichter löslich. Eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure absorbirt es sehr reichlich.

Eine wichtige Betheiligung hat das Kohlenoxyd bei den metallurgischen Processen, sofern es die reducirende Wirkung der Kohle auf Metalloxyde vermittelt; da die Kohle weder schmilzt noch gasförmig wird, also auf das gleichfalls nicht oder nur unvollkommen schmelzende Oxyd höchstens an den unmittelbaren Berührungsstellen eine chemische Action ausüben kann, so erklärt sich die beim Hohofenproceß und ähnlichen metallurgischen Operationen, wo das Erz nicht einmal in Pulverform, sondern nur grob zerkleinert mit der Kohle geglüht wird, stattfindende Reduction aus der fortgesetzten Bildung von Kohlenoxyd, welches durch seine gasförmige Beschaffenheit und durch seine reducirende Wirkung auf die Oxyde geeignet ist, die Erzstücke zu durchdringen, und alle Theile derselben in den Reductionsproceß hineinzuziehen.

Die übrigen zahlreichen Verbindungen des Kohlenstoffs, besonders diejenigen mit Wasserstoff, werden im zweiten Bande besprochen werden, da sie mehr in das Gebiet der organischen Chemie gehören. Eine Stickstoffverbindung, das Cyan, schließt sich eng an Chlor, Brom und Jod an und soll mit diesen Elementen zusammen abgehandelt werden.

Das Bor.

Zeichen = B; Atomgewicht = 11.

§. 94. Der als Löthmittel allgemein bekannte Borax ist die Natriumverbindung der Borsäure, welche theils frei, theils an verschiedene Basen gebunden an manchen Orten vorkommt: im freien Zustande besonders an den Ufern der Lagunen von Sasso bei Siena in Toscana, auf der Liparischen Insel Volcano und in Tibet, als Natriumsalz in Tibet, Indien und Chile (Tinkal), als Magnesiumsalz (Boracit) in verschiedenen Gypsfelsen, z. B. denen von Lüneburg und in Holstein, als Calciumsalz im Datholit und Boronatrocalcit, ferner in geringen Mengen als Bestandtheil vieler Gebirgsarten und Mineralwässer. Im freien Zustande findet sich das Bor in der Natur nicht.

Das Bor ist in zwei Modificationen bekannt, als amorphes und als krystallinisches Bor. Das erstere erhält man durch Erhitzen von Borsäure-Anhydrid mit Natriummetall unter einer Kochsalzdecke. Schmilzt man dieses amorphe Bor einige Stunden lang mit geschmolzenem Aluminium bei hoher Temperatur, so löst sich das Bor in dem Aluminium auf und scheidet sich beim langsamen Erkalten theils auf der Oberfläche krystallinisch ab, theils findet man das erstarrte Aluminium ganz mit Borkrystallen durchsetzt, welche durch Auflösen des Aluminiums in Salzsäure isolirt werden können.

Das krystallisirte Bor erinnert in einigen der wichtigsten physikalischen Eigenschaften, besonders im Lichtbrechungsvermögen, im Glanz und in der Härte an den Diamanten, man hat daher auch die Krystalle Bordiamanten genannt. Dieselben sind um so durchsichtiger und farbloser, je reiner sie sind, gewöhnlich sind sie nur durchscheinend und zwischen honiggelb und granatroth gefärbt. Die Krystalle sind fast so hart wie der Diamant. Das spec. Gewicht ist = 2,68. Von Säuren wird das krystallisirte Bor selbst in der Hitze nicht angegriffen. Schmelzendes Natronhydrat verwandelt es in borsaures Natrium. — Das amorphe Bor ist ein chokoladenfarbenes durchaus unkrystallinisches Pulver, welches an der Luft erhitzt, mit glänzender Feuererscheinung zu Borsäure verbrennt. Bei Glühhitze verbindet es sich auch mit freiem Stickstoff direct. Von Salpetersäure, Königswasser, concentrirter Schwefelsäure und schmelzendem Natronhydrat wird es zu Borsäure oxydirt.

§. 95. In seinen Verbindungen verhält sich das Bor als dreiwerthiges Element. Die wichtigste dieser Verbindungen ist:

Die Borsäure $B(OH)^3$ oder $BO.OH + H_2O$. Sie findet sich an den im vorigen §. angegebenen Orten theils im festen Zustande (Sassolin), theils in den vulkanischen Dämpfen der Fumarolen und in den von diesen gebildeten heißen Quellen und Sümpfen. Die Gewinnung geschieht in der Weise, daß man die dem Boden entströmenden borsäurehaltigen Dämpfe in ausgemauerte Bassins treten läßt, die so erhaltene

wässerige Lösung zur Krystallisation verdunsten läßt und durch Umkrystallisiren reinigt.

Aus ihrer heißen wässerigen Lösung scheidet sich die Borsäure in perlglänzenden schuppigen Krystallen ab. Sie löst sich bei 15° in 25 Theilen, bei 100° in 3 Theilen Wasser; auch in Alkohol ist sie leicht löslich. Der Geschmack ist ein kaum bemerklich säuerlicher. Die Auflösung färbt Lackmus weinroth, dagegen Curcumatinctur braunroth; diese Färbung wird selbst durch Gegenwart von der zur Freimachung der Borsäure aus ihren Salzen überschüssig angewandten Salzsäure nicht beeinträchtigt, und tritt stärker hervor, wenn das zu der Reaction benutzte Curcumapapier getrocknet wird. Zu den Eigenthümlichkeiten der Borsäure gehört es, daß, obgleich die Säure selbst im stärksten Feuer kaum merklich verdampft, beim Kochen ihrer wässerigen Lösung ein Theil sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Die Flamme färbt sie vorübergehend grün.

Die Borsäure verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur als schwache Säure, deren Salze (meist von complicirter Zusammensetzung) theilweise schon durch Kochen mit Wasser zersetzt werden. In der Glühhitze dagegen treibt sie wegen der Feuerbeständigkeit ihres Anhydrids selbst die Schwefelsäure aus ihren Salzen aus. Ebenso verhalten sich ihre sauren Salze; vermöge der Schmelzbarkeit und glasigen Beschaffenheit der so entstehenden Verbindungen dient der Borax als Fluß- und Löthmittel, indem es bei diesen Verwendungen darauf ankommt, von festen Oberflächen daran adhärirende oder in der Hitze sich bildende Metalloxyde aufzulösen. Manche Oxyde und sonstige Verbindungen, welche sich bei hoher Temperatur in schmelzender Borsäure lösen, scheiden sich beim Erkalten wieder daraus ab; krystallisiren sie hierbei, so kann die Borsäure dazu dienen, die betreffenden Körper (Thonerde, Chromeisenstein ꝛc.) krystallinisch zu erhalten. Nur die Alkalisalze der Borsäure sind in Wasser löslich, die andern schwerlöslich.

Das Borsäure-Anhydrid B_2O_3 bildet sich beim Erhitzen der Borsäure und bildet eine farblose glasige Masse von 1,85 spec. Gewicht, welche sich in Wasser unter Bildung von Borsäure löst.

§. 96. Wird das amorphe Bor in einem Strome von trockenem Stickstoff- oder Ammoniakgase erhitzt, so verbindet sich der Stickstoff damit direct zu Borstickstoff BN. Am leichtesten erhält man diese Verbindung, wenn man entwässertes borsaures Natrium mit seinem doppelten Gewichte Salmiak im Platintiegel glüht und den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auslaugt. Er stellt ein weißes leichtes unkrystallinisches Pulver dar, ist unlöslich in Wasser, Säuren und wässerigen Alkalien, unschmelzbar, leuchtet, in eine Flamme gehalten, mit intensivem, weißem Lichte. Beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf 200° zersetzt er sich in Ammoniak und Borsäure, welche letztere mit den Wasserdämpfen sich reichlich verflüchtigt.

Das Silicium (Kiesel).

Zeichen: Si, Atomgewicht = 28.

§. 97. Die durch allgemeines und reichliches Vorkommen alle andern Bestandtheile der festen Erdrinde übertreffende Kieselerde ist eine Sauerstoffverbindung des Siliciums, welches nur in jener Verbindungsform in der Natur vorkommt. Isolirt wurde das Silicium zuerst, und zwar in der amorphen Modification 1823 von Berzelius, krystallisirt 1856 von Wöhler und Déville dargestellt.

Das amorphe Silicium erhält man am einfachsten durch Glühen von Kieselfluornatrium und Natrium und Auskochen der erkalteten Masse mit verdünnter Salzsäure. Das krystallisirte erhält man durch Glühen eines Gemenges von 1 Theil Glaspulver mit 2 Theilen Kryolith, in dessen Mitte man ein Stück Aluminium legt; nach dem Erkalten behandelt man das Aluminium mit verdünnter Salzsäure, wobei das Silicium in krystallinischer Form zurückbleibt.

Das amorphe Silicium ist ein dunkelbraunes, stark abfärbendes Pulver, Nichtleiter der Elektricität, wird von Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, selbst von Königswasser nicht angegriffen, aber von wässeriger Fluorwasserstoffsäure schon in der Kälte unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Fluorkiesel gelöst; ebenso löst es sich in concentrirter Kalilauge unter Entwickelung von Wasserstoffgas. In sauerstoffhaltiger Luft erhitzt, entzündet es sich leicht und verbrennt oberflächlich zu Kieselsäure, welche die darunter liegenden Theile vor weiterer Oxydation schützt. Durch Glühen bei Abschluß der Luft erleidet das Silicium eine Veränderung: es wird dichter, nimmt eine dunklere Farbe an, löst sich nachher nicht mehr in Fluorwasserstoffsäure und entzündet sich nicht in Sauerstoffgas selbst bei starkem Erhitzen. Von schmelzenden kohlensauren Alkalien wird das Silicium, auch die geglühte Modification, unter Feuererscheinung und Freiwerdung von Kohle oxydirt; es entstehen dabei unter Wasserstoffentwickelung kieselsaure Salze. In Chlorgas, desgleichen in Schwefeldampf erhitzt verbrennt das Silicium zu Chlor- resp. Schwefel-Silicium.

Das krystallisirte Silicium hat ein spec. Gewicht von 2,49, bildet schwarze, starkglänzende reguläre Oktaëder oder Krystallblätter und unterscheidet sich von der amorphen Modification besonders durch sein ziemlich gutes Elektricitätsleitungsvermögen.

Das Silicium ist ein vierwerthiges Element und geht mit vielen andern Elementen Verbindungen ein, von denen die Kieselsäure die bei weitem wichtigste ist. Außer dieser, gleich näher zu besprechenden Verbindung, kennt man noch ein Siliciumoxyd ($Si_2\ O_3\ H_2$); Siliciumwasserstoff ($Si\,H_4$) ist ein an der Luft unter gewissen Bedingungen selbstentzündliches Gas; Stickstoffsilicium bildet sich beim Zusammentreten beider Elemente in starker Hitze.

Die Kieselsäure (Kieselerde).

$Si\,O_3\,H_2$.

§. 98. Die Kieselerde ist unter allen Bestandtheilen der festen Erdrinde der bei weitem prävalirende. Ihr Vorkommen als Gemengtheil der Felsarten und ihrer Verwitterungsprodukte, ebenso als Bestandtheil von chemischen Verbindungen, aus denen jene zusammengesetzt sind, ist ein so allgemeines und reichliches, daß man sie der unorganischen Natur gegenüber mit dem Kohlenstoff in seinen Beziehungen zur organischen Schöpfung vergleichen könnte, wenn ein solcher Vergleich nicht nach anderer Seite hin zu sehr hinkte. Sie repräsentirt in der Substanz der Erdkörperoberfläche das Feste, Solide, Beständige, was dem Uebrigen gewisser Maßen als Stützpunkt dient, und durch die chemische Gewalt, die es neben seiner Massenhaftigkeit bei hoher Temperatur entfaltet, zugleich über die Beschaffenheit der vulkanischen Produkte entscheidet. Aus fast reiner Kieselerde besteht der Quarz im Quarzfels, Granit, Gneiß, Glimmerschiefer und den aus solchen Gesteinen hervorgegangenen secundären Gebirgsarten, mögen es nun feste zusammenhängende Sandsteinmassen oder Geschiebe und Gerölle in allen Abstufungen von großen Felsstücken bis zum feinsten Sande herab sein.

In chemischer Verbindung mit Aluminium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium ꝛc. ist Kieselerde ein Hauptbestandtheil des Feldspaths, Glimmers, der Hornblende, der verschiedenen Thone und überhaupt der verbreitetsten Mineralien. Sofern letztere zusammen mit quarzigem Sande den größten Theil der unorganischen Substanz des culturfähigen Bodens, des Lehms und anderer erdiger Gemische ausmachen, ist in diesen das den Landwirth ganz besonders interessirende Vorkommen der Kieselerde repräsentirt.

§. 99. Die Eigenschaften der Kieselsäure sind zum Theil verschieden nach den Modificationen, in denen sie auftritt. Das Anhydrid hat die Formel $Si\,O_2$. Die in der Ueberschrift angegebene Formel ist die für die eigentliche Säure im freien Zustande; im gebundenen Zustande dagegen unterscheidet man verschiedene Arten von Kieselsäure, von denen später die Rede sein wird. Alle Arten der Kieselsäure haben die Schwerschmelzbarkeit gemein; sie lassen sich nur im Sauerstoffgebläse schmelzen; dabei erweichen sie zuvor ähnlich wie Glas, so daß sie in Fäden ausgezogen werden können. Eine bemerkliche Verflüchtigung findet beim Schmelzen nicht statt, wenn kein Wasserdampf an der Oberfläche vorbeistreift; ist dies aber der Fall, so zeigt sich alsbald an kalten Stellen in der Nähe ein weißer Anflug von Kieselerdestaub. Derselbe Vorgang findet auch schon bei Hohofenhitze statt, und erklärt sich vielleicht aus einer Reduction der Kieselerde zu Silicium, welches gleich darauf oxydirt wird. — Die Kieselsäure ist durchaus geruch- und geschmacklos. Zeigt sich irgend eine ihrer Formen gefärbt, so rührt dies von Beimengungen her, im reinen Zustande ist sie stets farblos.

Das Kieselsäure-Anhydrid ist die in der unorganischen Natur am häufigsten vertretene Form der Kieselsäure, welche am deutlichsten in dem edlen Quarz oder Bergkrystall repräsentirt ist. Die Form der Krystalle ist eine sechsseitige Säule mit sechsseitiger Pyramide zugespitzt. Die Oberfläche der Krystalle hat Glas-, auch wohl Fett-Glanz; der Bruch ist muschlig. In der Härte steht der Quarz zwischen Feldspath und Topas. Aus der im Verhältniß zu den meisten ihn in Gebirgsarten begleitenden Mineralien größeren Härte des Quarzes erklärt es sich, daß er bei den Katastrophen, wodurch jene Gebirge mechanisch zertrümmert wurden, dem Zerfallen in Staub größeren Widerstand leistete, und zur um so feineren Pulverisirung des Feldspathes ꝛc. wirkte; dazu kam die durch die Zerkleinerung jener Mineralien gesteigerte Disposition zur Verwitterung auf Grund chemischer Zersetzung, um sie aus jenen Trümmern um so mehr zum Verschwinden zu bringen, je mehr die fortschlämmende Wirkung strömenden Wassers sich an den weiteren Veränderungen betheiligte. Wir finden daher im Sand, in sandigen Erden und sandigen Conglomeraten den Quarz weit vorherrschend, auch dort, wo mit größter Wahrscheinlichkeit vorausgesetzt werden kann, daß der Ursprung des Sandes sich von Gebirgsmassen herleitet, in denen der Quarz gegen andere Mineralien nicht vorwaltete. Um von dem eben Gesagten eine überzeugende Vorstellung zu bekommen, braucht man nur ein Stück Granit, welches so ausgewählt ist, daß, soweit es sich aus dem Bruche taxiren läßt, Quarz, Feldspath und Glimmer gleichmäßig darin vertreten sind, im Mörser zu zerstoßen, um das Pulver durch Siebe verschiedener Feinheit zu sortiren; man wird in den gröberen Theilen Quarzstücke, und mit zunehmender Feinheit Theilchen der andern beiden Mineralien vorwaltend finden. Unterwirft man das Gemisch einer Schlämmung, so wird dadurch eine Sortirung in jenem Sinne noch um so mehr hervorgebracht, als Form und specifisches Gewicht der Theilchen dahin mitwirkt. Auch der Staub von Chausseen, deren Aufschüttung aus Steinen mit nicht vorwaltendem Quarz bestand, giebt zu derselben Beobachtung ein ganz geeignetes Material. — Das spec. Gew. beträgt 2,65, und kann vermöge geringer verunreinigender Beimengungen zwischen 2,649 und 2,661 schwanken. Die Bestimmung des spec. Gewichts giebt das einfachste Mittel an die Hand, bei Kieselmineralien, wo sonstige äußere Merkmale zur Unterscheidung nicht ausreichen, zu constatiren, ob sie aus quarziger oder amorpher Kieselsäure bestehen, da das spec. Gew. der letzteren weit geringer ist. Der Quarz wird durch Schmelzen amorph; derbe Quarzstücke längere Zeit der stärkeren Hitze des Porzellanofens ausgesetzt, erleiden zwar nur in geringem Grade diese Veränderung, was man daran erkennt, daß das spec. Gew. sich wenig erniedrigt; behandelt man aber feines Quarzpulver in derselben Weise, so backt es zusammen, und man findet das spec. Gew. dieser Masse, nachdem sie wiederum pulverisirt ist, auf 2,329 erniedrigt. Umgekehrt erhöht sich freilich bei amorpher Kieselsäure von 2,2 spec. Gew. dasselbe durch lange Einwirkung von Weißglühhitze auf 2,3.

Aus den Wahrnehmungen über die Umwandlung in die amorphe

Modification, welche Quarz beim Schmelzen erleidet, hat man folgern zu dürfen geglaubt, daß alle denselben einschließenden Formationen des Erdkörpers nicht auf feurigflüssigem Wege, sondern nur aus wässeriger Lösung entstanden sein können. Nach allem aber, was wir bisher über die Natur der Kieselerde wissen, muß diese Frage noch als eine offene betrachtet werden, besonders da wir die Bedingungen noch nicht kennen, unter denen die aus wässerigen Lösungen sich abscheidende Kieselsäure quarzige Gestaltung annimmt. Bisher ist es noch nicht gelungen, Quarzkrystalle auf künstlichem Wege aus Kieselsäurelösungen unter gewöhnlichen Verhältnissen darzustellen. In der Natur scheint die Abscheidung der quarzigen Kieselsäure unter starkem Drucke geschehen zu sein, was sich aus dem häufig beobachteten Vorkommen von in den Quarzkrystallen eingeschlossener flüssiger Kohlensäure schließen läßt.

Zu den als besondere Mineralien oder technisch unterschiedenen Gesteinen, welche theils nur Varietäten wirklichen Quarzes repräsentiren, theils aus Gemengen anderer Stoffe oder amorpher Kieselerde mit vorwaltend quarziger Kieselerde bestehen, gehören die unächten Topase, der Amethyst, Prasem, Aventurin, Chalcedon mit den Varietäten Carneol, Heliotrop, Chrysopras, ferner der Feuerstein, der Hornstein, Jaspis, Kieselschiefer, Achat u. s. w.

§. 100. Zersetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung von kieselsaurem Kalium oder Natrium (Wasserglas) mit einer wässerigen Säure, so scheidet sich die freiwerdende Kieselsäure ($Si\,O_3\,H_2$) in Form einer, je nach der Concentration, welche die Wasserglaslösung hatte, mehr oder minder consistenten Gallerte ab. Auch unlösbare kieselsaure Salze, welche durch wässerige Säuren zersetzbar sind, gelatiniren, wenn man das Pulver derselben einer solchen zersetzenden Einwirkung unterwirft. Höchst homogen, einem Fruchtgelee ähnlich, wird die Kieselgallerte, wenn die Wasserglaslösung beim Zusatz der Säure so verdünnt war, daß die frei gewordene Kieselsäure zuerst gelöst blieb und erst nach einiger Zeit sich ausscheidet. Läßt man die ausgeschiedene Gallerte an der Luft stehen, so verdunstet allmälig das eingeschlossene Wasser, und die Masse schrumpft, während sie sich von der Wand des Gefäßes ablöst, in sich zusammen und erlangt immer größere Consistenz. Man kann sie nach einiger Zeit mit Wasser übergießen, ohne daß dieses anders als auswaschend (das Alkalisalz der zur Zersetzung angewandten Säuren und den Ueberschuß der letzteren ausziehend) wirkt. Durch öftere Erneuerung des Wassers läßt sich das von der Gallerte eingeschlossene Salz fast vollständig entfernen. Ist dies geschehen, und läßt man die Masse dann an der Luft vollends eintrocknen, so zeigt der Rückstand große Aehnlichkeit mit denjenigen in der Natur vorkommenden Formen amorpher Kieselsäure, welche mit dem allgemeinen Namen Opale bezeichnet werden, und als Mineralien je nach der Farbe, einem mehr oder minder lebhaften Farbenspiele und nach sonstigen, hauptsächlich durch Beimischung anderer Körper oder Modificationen in der Structur bedingte Verschiedenheiten, besondere Namen (edler-, gemeiner-, Feuer-, Halb-, Jaspis-Opal, Hydrophan, Hyalith, Menilith, Cacholong ꝛc.) führen. Auch bei näherer Prüfung

läßt sich weder in der Härte, noch im spec. Gew. und andern wesentlichen Eigenschaften eine erhebliche Verschiedenheit zwischen jenen Kunstprodukten und den wirklichen Opalen nachweisen. — Findet, wie es gewöhnlich der Fall ist, die Verdampfung eines Gemisches gallertartiger Kieselsäure oder einer Lösung derselben so statt, daß die Kieselsäure nicht zu einer zusammenhängenden Masse eintrocknet, so bleibt sie als ein weißes staubiges, zwischen den Zähnen knirschendes Pulver zurück, welches mit Wasser übergossen nicht wieder gelatinirt, unter dem Mikroskope als Aggregat durchscheinender, äußerst zarter, unregelmäßig gestalteter Blättchen erscheint. Von thonigen Gemischen unterscheidet es sich u. a. durch mangelnde Plasticität und dadurch, daß es ebenso wenig beim Anfeuchten aufquillt, wie beim Trocknen schwindet; vermöge seiner höchst lockern und feinzertheilten Beschaffenheit kann es eine große Menge Wasser in seine Zwischenräume aufnehmen, oder hat, wie man es agronomisch bezeichnet, große wasserhaltende Kraft, nimmt beim Trocknen aber immer wieder lockere, staubige Beschaffenheit an. Beim Glühen verliert es das Wasser und geht dabei in complicirt zusammengesetzte Säuren über, welche mit dem Namen Polykieselsäuren bezeichnet werden und wahrscheinlich durch Aneinanderlagerung mehrerer Moleküle gebildet werden. Die Formeln $Si_2\,O_3\,(OH)_2$ $Si_3\,O_4\,(OH)_4$ $Si_3\,O_5\,(OH)_2$ $Si_4\,O_7\,(OH)_2$ ꝛc. drücken die Zusammensetzung dieser im freien Zustande nicht genau bekannten Polykieselsäuren aus. Alle in der Natur vorkommenden amorphen Kieselsäuren, welche beim Glühen 3—15 Procent Wasser abgeben, scheinen hierher zu gehören. Die bei 100° getrocknete, in Wasser und Säuren ganz unlösliche Kieselsäure, welche beim Glühen gegen 7 Procent Wasser abgiebt, scheint die Säure $Si_4\,O_7\,(OH)_2$ zu sein. Fast alle in der Natur vorkommenden Verbindungen der Kieselsäure (Silicate) scheinen Salze von Polykieselsäuren zu sein. Beim Glühen gehen alle Kieselsäuren in das Anhydrid über.

Die in den verbreitetsten Gebirgsarten vorkommenden kieselsauren Verbindungen: Feldspath, Hornblende ꝛc. sind mehr oder minder dazu disponirt, unter geeigneten, namentlich den im feuchten Boden obwaltenden, Bedingungen chemische Zersetzungen zu erleiden, wodurch ein Theil der Kieselsäure, sei es nun sogleich unlöslich oder zuerst als wässerige Lösung, und dann aus dieser in Folge der Verdunstung des Wassers in fester Form abgeschieden wird. Dieselbe stimmt in ihren Eigenschaften mit der aus Silicaten künstlich abgeschiedenen Kieselsäure überein; sie ist wie diese amorph, außer wo die uns noch unbekannten besonderen Bedingungen obwalteten, unter denen sich Quarzkrystalle bilden. Blieb sie an dem Orte ihrer Abscheidung, so erscheint sie in inniger Mengung mit den thonigen und sonstigen mehr oder minder feinerdigen übrigen Produkten des Zersetzungsprocesses. Letztere können auch Kieselsäure solchen Ursprungs enthalten, welche von außerhalb in wässeriger Lösung dorthin gelangte. Es ist hiernach und aus der feinvertheilten Beschaffenheit dieser Kieselsäure, vermöge deren sie den Thon bei dessen Fortführung aus seiner primären Lagerstätte durch fließendes Wasser begleitet, leicht begreiflich, daß nicht nur in allen primären Verwitterungserden, sondern auch in

den erdigen Diluvialgebilden, in den Thonen, im Lehme und den Ackererden stets amorphe Kieselsäure enthaltn ist, welche als solche durch ihre Löslichkeit in alkalischer Lauge erkannt werden kann.

§. 101. Es gehört ferner hierher die in einer großen Zahl von Pflanzen und in einzelnen thierischen Organismen abgelagerte Kieselsäure. Das Vorkommen von Kieselsäure in den Pflanzen ist längst bekannt. Man war zuerst auf die reichlichen Ablagerungen derselben, theils auf der Oberfläche, theils im Innern einiger Gewächse aufmerksam geworden. Dahin gehören besonders alle Gräser, die Equiseten, Farnkräuter ꝛc. Die allgemein bekannte Anwendbarkeit des Schachtelhalmes zum Poliren von Holz- und anderen Oberflächen beruht auf der großen Menge Kieselsäure und der Art, wie sie, an die organische Structur der Oberhautzellen sich anschließend, gestaltet ist. Das spanische Rohr und das Bambusrohr sind an der ganzen Oberfläche mit einer harten Schicht bekleidet, bestehend aus mit Kieselsäure stark verdickter Inkrustation der Oberhautzellen, so daß sie am Stahl Funken giebt. Die erdigen Ablagerungen (Tabaschir) in den Knoten des Bambusrohres sind fast reine Kieselsäure. Getreidestroh und Grasheu sind im Vergleich etwa zu Kleeheu und andern landwirthschaftlichen Culturgewächsen durch einen am Charakter der Asche leicht erkennbaren reichlichen Gehalt an Kieselsäure ausgezeichnet. Dieselbe beträgt über die Hälfte, ja bis zu zwei Drittel und darüber vom Gesammtgewichte der Asche. Größere Quantitäten von Grasheu oder Stroh verbrannt (z. B. bei Feuersbrünsten), geben wegen der höheren Temperatur ein glasig schlackiges Silicatgemisch, welches vermöge seines überwiegenden Kieselsäuregehaltes der Einwirkung wässeriger Säuren ebenso wie gewöhnliches Glas widersteht. Veranstaltet man die Einäscherung mit der Vorsicht, daß die Kieselsäure sich nicht mit den zugleich vorhandenen alkalischen und erdigen Substanzen chemisch verbinden kann, oder indem man die einzuäschernde trockene Substanz in einem bedeckten Tiegel nur eben bis zur Verkohlung schwach glüht, darauf die Kohle mit Salzsäure auskocht, mit Wasser auswäscht und nun erst bei Luftzutritt bis zu vollendeter Einäscherung erhitzt, so zeigt sich die rückständige Asche aus reiner Kieselerde bestehend, und letztere bietet unter dem Mikroskop die ganzen Structurverhältnisse sämmtlicher Oberhautzellen (Spaltöffnungen, Haargebilde und andere Formen) so schön und deutlich dar, wie man sie nur an den ursprünglichen organischen Gebilden selbst beobachten kann. Sachs giebt zur Darstellung derartiger Kieselpräparate eine noch bequemere Methode an; man legt größere Stücke der betreffenden Pflanzentheile auf Platinblech in einen großen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und erhitzt über der Flamme; die Säure wird sofort schwarz, es erfolgt eine heftige Gasbildung; man glüht so lange, bis nur die reine, weiße Asche übrig bleibt. Eine gleiche Erscheinung wie die oberirdischen Blatt- und Stengelgebilde zeigen auch die Wurzeln. Die Kieselsäureincrustationen von Zellmembranen beschränken sich nicht, wie bei den Gräsern, wo dies allerdings überwiegend der Fall ist, auf die Oberhautgebilde, kommen vielmehr auch in den Zellen des Holzkörpers, der Markstrahlen und selbst

des Markes vor; auch ist das Auftreten der an die organische Gestaltung sich anschließenden Kieselsäure in den Pflanzen keineswegs auf vereinzelte Pflanzenfamilien beschränkt. Man hat bereits Repräsentanten von mehr als 40 Pflanzenfamilien aus dem Bereiche aller Klassen des Pflanzenreichs nachweisen können, in denen Kieselsäure-Incrustationen (oder richtiger gesagt: Infiltration) der Zellmembran vorkommen. Aufmerksam gemacht durch die von Kindt beobachteten Kieselsäuregebilde auf den Blättern vieler Pilea-Arten, sah sich Wibe veranlaßt, die Brennhaare der zu derselben Familie (Urticeen) gehörigen Nesseln ebenfalls auf Incrustation mit Kieselsäure zu untersuchen; er fand die Vermuthung bestätigt, und erweiterte die Beobachtung dahin, daß die Brennhaare der Loasen ebenso wie diejenigen der Nesseln mit Kieselsäure ausgekleidet sind, ferner die Haare nicht nur mehrerer sonstiger, zu den Urticeen gehörigen Gattungen (Ulmus, Parietaria), sondern auch bei Compositen (Blätter von Helianthus annuus, Solidago altissima), bei Rosaceen (Spiraea ulmaria), bei Rubiaceen (Galium Mollugo). Dies führte ihn weiter auf die Nachweisung der Kieselsäureincrustation in den übrigen Zellen der Blattoberfläche bei vielen andern Pflanzen: in der Asche der Epidermis von Ficus australis und Ficus elastica zeigte sich die ganze zusammenhängende Zellstructur unversehrt erhalten. An den Tannen- und Lärchennadeln, sowie an den Blättern vieler unserer gewöhnlichen Laubbäume wurde die Beobachtung gemacht, daß der Kieselsäuregehalt der Oberhautzellen mit der Reife des Blattes zunimmt. Die Cantorinde ist so stark verkieselt, daß die 34,4 Procent Aschenbestandtheile, welche sie enthält, zu mehr als 96 Procent aus Kieselsäure bestehen. Bei der Rinde der Buchen (Fagus silvatica) fand Wibe zwar nur die äußerste dünne Schicht, aber in ausgezeichneter Weise, und nicht nur am Stamme, sondern auch an der ganzen Verzweigung verkieselt, und spricht die gewiß sehr begründete Ansicht aus, daß die Rinde und somit die darunter liegenden Zellen durch diese Kieselschicht vor den zerstörenden Einwirkungen der Atmosphärilien geschützt sei, ebenso wie bei den Nesseln offenbar die spröde glasartige Beschaffenheit der Brennhaare dadurch bedingt ist. Bei andern Bäumen aus der Familie der Cupuliferen (Eiche, Weißbuche, Kastanie) zeigte sich dieselbe Erscheinung viel schwächer wie bei der Haselnuß, oder nur auf einzelne verkieselte Zellen beschränkt. Der Buche ähnlich verhielt sich Acer Pseudoplatanus und Acer rubrum. Ein vollständiges Kieselskelett des Rindengewebes (es ist wohl nur die Cuticularparthie der Rinde gemeint) konnte beim Maulbeerbaum, der Ulme und verschiedenen Artocarpeen dargestellt werden. Zu den überraschendsten Resultaten dieser Versuchsreihe gehörte endlich das Auffinden organisch gestalteter Kieselsäure in verschiedenen Bastzellen, welche wegen ihrer Länge, Geschmeidigkeit und Festigkeit als Gewebsmaterial dienen, namentlich in Leinwand und Hanf, auch in Urtica dioica, ebenso in den durch Festigkeit ausgezeichneten Fasern des neuseeländischen Flachses (Phormium tenax) und der Agave americana. Die auf geeignete Weise isolirte Kieselsäure aus den Fasern eines alten Blattes von Phormium tenax erschien wie ein aus Glas gefertigtes Modell der Faser.

Ob und welche physiologische Bedeutung die nur geringe Bruchtheile eines Procentes vom Gewichte der trockenen Substanz betragende Kieselsäure habe, besonders wenn sie in inneren Zellgebilden, z. B. in der Bastfaser, organisch gestaltet auftritt, kann vorläufig nur Gegenstand von Vermuthungen sein. Weit mehr sind wir zu bestimmten Ansichten über die Bedeutung der mit den Wandungen der Oberhautzellen verwachsenen, die Zellen gewissermaßen austapezirenden, Kieselsäure berechtigt. Sie trägt hier offenbar wesentlich dazu bei, den Zellorganen einen wirksamen Schutz gegen die Atmosphärilien, überhaupt gegen äußere Einwirkungen, zu geben. Es hält nicht schwer, dies für jeden besonderen Fall, z. B. an den langen dünnen Blättern der Gräser, welche eines solchen besonderen Schutzes nach Maßgabe ihrer Dimensionsverhältnisse und dem dadurch gesteigerten Angriff von Wind, Regen 2c. bedürfen, zu motiviren. Bei den Equiseten dient die verhältnißmäßig stark entwickelte Kieselzellschicht an der ganzen Oberfläche des Stengels, neben dem sichern Abschluß der innern Zellpartheieen gegen äußere Angriffe, dazu, dem Stengel die Starrheit und Festigkeit zu geben, die ihm eigen ist. Es ist oft die Ansicht ausgesprochen worden, daß die Kieselsäure eine gleiche Bedeutung für den Halm des Getreides habe, jedoch ist durch viele Versuche nachgewiesen, daß die Widerstandsfähigkeit des Getreides gegen das Lagern nichts mit dem mehr oder minder großen Gehalte desselben an Kieselsäure zu thun hat.

Bei der Verwesung pflanzlicher Reste können die Kieselsäureablagerungen in der Zelle intact bleiben, während die organische Zellsubstanz und ihre Form zerstört wird. Die mikroskopische Untersuchung solcher Verwesungsprodukte findet daher häufig die ehemaligen Kieselzellen so unverändert wieder, daß noch die zartesten Structurverhältnisse daran unterschieden werden, zumal wenn die begleitenden kohligen Substanzen durch geeignete, d. h. der Verglasung der Kieselsäure vorbeugende Einäscherung zerstört und darauf die sonstigen Aschenbestandtheile durch Auskochen mit starker Salzsäure entfernt sind.

Zu den interessantesten organischen Bildungen mit Kieselsäureablagerung, bei denen die Kieselsäure der Gestaltung nach eine genaue Ausprägung der Körperoberfläche ist, gehören die Diatomaceen oder sogenannten Kieselinfusorien. Bei der massenhaften Entwickelung dieser Organismen in freien Gewässern, ebenso auch in feuchter Erde, ist es begreiflich, daß unter günstigen Umständen eine Anhäufung ihrer Kieselskelette in größter Ausdehnung stattfinden konnte. Aus dergleichen Infusorienresten besteht der als Putzpulver längst geschätzte Tripel, ebenso das sogenannte Bergmehl, Kieselguhr 2c. Manche dieser Gebilde können später von opaliger oder quarziger Kieselsäure infiltrirt, und so zu dichten Kieselsäuremassen, wie im Feuerstein, verdichtet sein. Von den nicht selten, u. a. auch in neueren Alluvialgebilden, auftretenden erdigen Ablagerungen solcher Kieselinfusorienreste hat man mancherlei technische Anwendung gemacht, wozu sie sich theils wegen der feinvertheilten Form der Kieselsäure, theils wegen der amorphen Modification, welche sie repräsentiren, eignen, z. B. zur Glasfabrikation, mit etwas Thonzusatz

zu gebrannten Steinen, die sich durch geringes Gewicht, Schwerschmelzbarkeit und geringes Wärmeleitungsvermögen auszeichnen, und zur Bereitung des Wasserglases.

Agronomisches Interesse bieten die im Meere lebenden Kieselinfusorien, sofern hieraus das Vorkommen der charakteristisch geformten Kieselpanzer derselben im Guano sich herleitet. Außer im Peru-Guano habe ich sie auch, wenn auch nur in geringer Menge in dem Mejillones-Guano gefunden. Man findet sie am leichtesten auf, wenn man den Guano mit hinreichendem Zusatze von Salpetersäure einäschert und die Asche mit Salzsäure auszieht; der feinere Theil des zurückbleibenden, nur 1 bis 2 Procent vom Gewichte des Guanos betragenden Sandes wird abgeschlämmt und nachdem er sich sedimentirt hat, unter das Mikroskop gebracht. Durch diese Prüfung war Schulze einmal im Stande, bei einem Knochenmehl, welches wegen seines über 5% betragenden Stickstoffgehaltes gerühmt war, eine Verfälschung mit Guano sicher zu constatiren.

Auch bei Organismen von unzweifelhaft thierischem Charakter kommt Kieselsäure als Material der nach bestimmtem Typus geformten festen Körperhülle vor; ganz besonders ist dies der Fall bei den Spongien und bei einzelnen Foraminiferen. Ueber das sonstige Vorkommen von Kieselsäure im Thierkörper wissen wir im Allgemeinen nur soviel, daß es ein ziemlich constantes, aber nur auf kleine Mengen beschränkt ist, und selbst da, wo die Asche einzelner Organe, z. B. bei den Federn der Vögel, einen großen Procentgehalt an Kieselsäure zeigt, hat man darin keine geformten Ablagerungen derselben finden können. Der Gehalt des Trinkwassers an Kieselsäure würde schon zu einer Erklärung über das Vorhandensein derselben im Blute genügen.

§. 102. Unter den physikalischen Eigenschaften der amorphen Kieselsäure gegenüber der quarzigen ist neben den durch die Structur bedingten am hervorragendsten das spec. Gewicht: während wir dieses für den Quarz zu 2,649 bis 2,661 kennen gelernt haben, ist es bei der aus Silicaten künstlich abgeschiedenen, ebenso bei der Kieselsäure der Infusorienpanzer nur 2,2.

Ein chemisches Unterscheidungsmerkmal für beide Kieselsäureformen liegt in dem ungleichen Grade der Löslichkeit derselben in Alkalien und in der Heftigkeit, womit sie von Flußsäure afficirt werden, ferner in dem Verhalten zu Wasser und zu Kalkwasser. Die krystallisirte Kieselsäure wird in derben Stücken, z. B. als grobkörniger Quarzsand, selbst von kochender concentrirter Kalilauge kaum merklich angegriffen; fein gepulvert löst sie sich in kochender verdünnter Kalilauge nur äußerst wenig, noch weniger in einer Lösung von kohlensaurem Kalium, verglichen mit der Reichlichkeit und Schnelligkeit, womit amorphe Kieselsäure von diesen Agentien angegriffen wird. Quarzpulver löst sich in concentrirter wässeriger Flußsäure langsam und ruhig, ohne erhebliche Wärmeentwickelung, während beim Eintragen von amorpher Kieselsäure in solche Flußsäure starke Erwärmung und Aufbrausen erfolgt. Beim Erhitzen mit Fluorammonium wird die amorphe Kieselsäure viel leichter und reichlicher verflüchtigt, als

die krystallinische. Mit der Concentration der Alkalilauge und der Temperatur steigert sich die Löslichkeit der amorphen Kieselsäure in einem solchen Grade, daß Infusorienerde und Kali-, resp. Natronlauge in verschlossenen eisernen Gefäßen bei einer bis zu mehreren Atmosphären Spannkraft gesteigerten Temperatur erhitzt eine concentrirte Lösung von Kali- resp. Natron-Wasserglas geben.

§. 103. Je nachdem man beim Zersetzen einer Lösung von kieselsaurem Alkali mittelst einer Säure auf die eine oder andere Weise verfährt, scheidet sich ein mehr oder minder großer Theil der Kieselsäure als Gallerte ab, während der übrige Theil gelöst bleibt, oder sie bleibt vollständig gelöst. Ist die Lösung des kieselsauren Alkalis nicht zu dickflüssig, und mischt man mit derselben die zur Zersetzung dienende Salzsäure auf einmal, oder gießt man die Lösung des kieselsauren Alkalis in die Säure, so scheidet sich keine Kieselsäure ab; kommt aber die Säure tropfenweise zu der Lösung des kieselsauren Alkalis, so scheidet sich die Kieselsäure gallertartig ab, und zwar um so vollständiger, je concentrirter die Lösung war. Kohlensäuregas und zweifach kohlensaure Alkalien fällen die nicht zu verdünnte Lösung der kieselsauren Alkalien, so daß sie wie Stärkekleister gelatinirt; in verdünnten Lösungen bleibt dagegen beim Uebersättigen mit Kohlensäure die Kieselsäure gelöst. Aus den durch Zusatz von Säure zu kieselsaurem Alkali erhaltenen Lösungen der Kieselsäure wird diese durch Ammoniak und kohlensaures Ammonium vollständig gefällt. Auf dem Wege der Dialyse kann man die Salzsäure vollständig von der Lösung der Kieselsäure trennen und so eine reine Lösung von Kieselsäure erhalten.

Mit der eben erwähnten Darstellung einer rein wässerigen Kieselsäurelösung auf dem Wege der Dialyse hat es folgende Bewandniß: Bei seinen Versuchen über die ungleiche Schnelligkeit, womit die Lösungen verschiedener Salze und anderer fester Stoffe in reines Wasser, oder das sonstige Lösungsmittel, womit sie in Berührung sind, diffundiren (d. h. sich gleichmäßig mit der Flüssigkeit mischen), hatte Th. Graham bemerkt, daß die Diffusion von Salzen in gallertartige Substanzen (Leimgelee, Stärkekleister, coagulirtes Eiweiß, Pergamentpapier) und also auch durch dieselben fast mit derselben Geschwindigkeit vor sich geht, wie in reines Wasser, während sie den in Wasser sehr wenig diffusiblen Substanzen den Durchgang fast vollständig absperren, und daß daher, wenn solche Gallertsubstanzen als Scheidewände zwischen einem zu diffundirenden Lösungsgemisch und reinem Wasser eingeschaltet sind, eine partielle oder annähernd vollständige Scheidung der gemischten Stoffe auch auf Grund und nach Maßgabe ihrer ungleichen Diffusibilität bewerkstelligt werden könne. Er unterschied die diffusibleren Substanzen (Salze, verschiedene unorganische und organische Säuren, Zucker, Alkohol ꝛc.) von den sehr wenig diffusiblen (gelöste Kieselsäure, lösliche Modificationen der Hydroxyde von Aluminium und analogen Metallen, lösliche Stärke, Dextrin, Gummiarten, Caramel, Gerbsäure, Eiweiß, Leim, vegetabilische und animalische Extractivsubstanzen), sofern sie der Mehrzahl nach zu krystallisiren geneigt sind, als Krystalloïde, die andern, sofern sie

ähnlich wie der Leim gallertartige Hydrate bilden können, als Colloïde; den löslichen Colloïden stehen pektöse, d. i. in Wasser unlösliche Modificationen zur Seite. Darauf nun, daß die Colloïde der Diffusion von Krystalloiden kein Hinderniß entgegensetzen, wohl aber der Diffusion von Colloïden, gründet sich die von Graham nachgewiesene Möglichkeit, beiderlei Stoffe, wenn sie gemeinschaftlich in einer Lösung enthalten sind, von einander zu trennen, er nannte eine solche Scheidung Dialyse, und zeigte, daß als Colloïdsubstanz, welche zur Scheidewand zwischen der Lösung und dem zur Aufnahme des Krystalloïds bestimmten Wasser dienen soll, Pergamentpapier sich besonders gut eigne. Wird die eine Mündung eines Glascylinders mit Pergamentpapier umbunden, und in das so vorgerichtete Gefäß (den Dialysator) das zu dialysirende Gemisch eingegossen, so daß es darin eine 10 bis 20 Millimeter hohe Schicht bildet, und nun der Dialysator etwa eben so tief in ein größeres Gefäß, welches das 5- bis 10fache Volumen Wasser enthält, eingesenkt, das äußere Wasser auch wohl öfter erneuert, so bleibt in dem Dialysator die Lösung der colloïden Substanz allein zurück. Bringt man nun eine in überschüssige verdünnte Salzsäure eingegossene Lösung von kieselsaurem Natrium in einen solchen Dialysator, so diffundirt in einigen Tagen alles gebildete Chlornatrium und alle freie Salzsäure in das den Dialysator umgebende Wasser und es bleibt eine reine Lösung von Kieselsäure zurück. Diese Lösung ist klar, farblos, geschmacklos und selbst bei einem Gehalte von 14 Procent Kieselsäure nicht im mindesten zähflüssig; sie läßt sich durch Kochen concentriren; je reiner und verdünnter sie ist, um so länger hält sie sich unverändert; Salzsäure sowie geringe Mengen von Aetzkali oder Aetznatron geben ihr mehr Beständigkeit, aber selbst im vollkommen reinen Zustande wird sie längstens nach einigen Tagen opalisirend, und gesteht dann zu einer farblosen oder schwach opalisirenden, nicht mehr in Wasser löslichen Gallerte; schnell herbeigeführt wird die Coagulation durch die geringste Menge einer Lösung von kohlensaurem Alkali oder einer kohlensauren Erde, aber nicht durch Aetzammoniak, neutrale oder saure Salze, Schwefel-, Salpeter- oder Essigsäure; langsam durch eingeleitete Kohlensäure; nicht durch Alkohol, Zucker, Gummi oder Caramel, wohl aber durch Leim und die löslichen Modificationen von Thonerde und Eisenoxyd. Die Lösung reagirt schwach sauer. Diese gelöste Kieselsäure scheint die Zusammensetzung $Si\,O_4\,H_4$ zu haben.

Was hier von den Eigenschaften der löslichen Kieselsäure angeführt ist giebt uns keinen Aufschluß darüber, auf welche Weise in den Ackererden, im Lehm ꝛc. die Löslichkeit der aus solchen Erdgemischen in den Wasserauszug übergehenden Kieselsäure vermittelt ist. Wir müssen entweder annehmen, daß nicht sowohl lösliche freie Kieselsäure, als vielmehr ein kieselsaures Alkalisalz, ähnlich wie das durch Digeriren von amorpher Kieselsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali entstehende, vorhanden sei, oder daß noch unbekannte Verhältnisse hier und noch mehr bei dem Vorhandensein einer dem begleitenden Alkali mehr als entsprechend großen Menge Kieselsäure, z. B. in dem Wasser des Geisers auf Island (dasselbe enthält in 1000 Theilen 0,51 Kieselsäure und nur

0,194 kohlensaures Natrium, außerdem 0,25 Kochsalz, 0,11 schwefelsaures Natrium und geringe Mengen anderer nicht in Betracht kommender Stoffe), obwalten mögen. Jedenfalls ist der Wasserauszug aller fruchtbaren Erden so reich an Kieselsäure, daß es hiernach nicht der Annahme eines besonderen, den Wurzeln der Gräser und anderer Kieselpflanzen zukommenden Vermögens, durch etwaige Abscheidung einer geeigneten Flüssigkeit Kieselsäure löslich zu machen bedarf, um die von solchen Pflanzen assimilirte Kieselsäuremenge zu erklären. Enthält ein Boden keine lösliche Kieselsäure oder Verbindungen, aus denen ausreichende Mengen derselben sich fortgesetzt bilden können, so ist derselbe ohne Beigabe eines solchen Mangel abhelfenden Düngers zur Cultur von Gras und Getreide nicht geeignet, und es ist wohl denkbar, daß manche überhumose Bodenarten, wenn sie durch Auffahren von Sand zu wesentlich gesteigerter Ertragsfähigkeit gebracht werden, dies nicht ausschließlich der allerdings wesentlich mechanischen Verbesserung, sondern zugleich jenem Umstande verdanken, vorausgesetzt nämlich, daß der Sand neben quarziger Kieselsäure zur Zersetzung disponirte Silicate oder der Ueberführung in lösliche Form fähige, amorphe Kieselsäure enthält. Auch wird man bei der Erwägung der mannigfaltigen Wirkungen, welche der Mergel in einem dessen bedürftigen Boden hervorbringt, mit an die durch ihn ermittelte Aufschließung der vorhandenen, bis dahin unthätigen Silicate und die aus diesen resultirende lösliche Kieselsäure denken dürfen. — Zu erinnern ist hierbei noch an ein bei Untersuchung von Ackererden leicht zu beobachtendes Verhalten der in den Säureauszug der Erde, selbst wenn diese zuvor geglüht war, übergehenden Kieselsäure: geschieht nämlich die Extraction der Erde mit verdünnter Salzsäure, so ist der Auszug stets kieselsäurehaltig, und zwar um so mehr, je verdünnter die Säure war; wird dagegen eine möglichst concentrirte Säure angewandt, so finden sich in dem Säureauszuge nur geringe Spuren von Kieselsäure.

Aus dem Vorkommen löslicher Kieselsäure in den verwitterten Gebirgsarten und im gewöhnlichen Erdboden erklärt sich der allgemeine Gehalt der Quellwässer an Kieselsäure und ihr Vorhandensein in dem Wasser der Bäche, Flüsse und Seeen. Daß die Menge der Kieselsäure abhängig ist von den Gebirgs- resp. Erdschichten, aus denen das Wasser seine festen Bestandtheile entnimmt, und daher in verschiedenen Wässern sehr ungleich sein wird, ist leicht begreiflich. Der durchschnittliche Gehalt der Quellwässer an Kieselsäure kann zu 1 bis 4 Hunderttausendstel vom Gewichte des Wassers also im Liter Wasser zu 10 bis 40 Milligramm angenommen werden. Da bei der Analyse natürlicher Wässer eine geringe Trübung derselben, woran sich Kieselsäure betheiligt, leicht unbeachtet bleibt, auch während des Abdampfens das Hineinfallen atmosphärischen Staubes, welcher stets viel Kieselsäure enthält, häufig nicht gehörig abgehalten wird, so kann es leicht kommen, daß unter den Resultaten der Analyse die gelöste Kieselsäure mit einem zu hohen Procentgehalte figurirt. Schulze glaubt dies namentlich von manchen über die Zusammensetzung des Meerwassers veröffentlichten Analysen vermuthen zu müssen; das im Rostocker Laboratorium verschiedene Male mit großer

Sorgfalt analysirte Wasser aus der Ostsee bei Warnemünde und Doberan enthielt im Liter nur 0,4 bis 0,5 Milligramm Kieselsäure.

Die genaue Bestimmung des Gehaltes der Ackererden an löslicher Kieselsäure ist darum geradezu unmöglich, weil dieselben sich überhaupt nicht an löslichen Stoffen ganz erschöpfen lassen, wenn man sie auch mit so großen Wassermengen extrahirt, wie sie für die Untersuchung bewältigt werden können. Man muß sich darauf beschränken, durch ein bestimmtes Gewicht der Erde destillirtes Wasser langsam (bei 1000 Gramm Erde in 24 Stunden 1 Liter) hindurchlaufen zu lassen, und zwar mit den Vorsichtsmaßregeln, welche nöthig sind, daß das Abfließen des Wassers keine Unterbrechung durch Verstopfung der Poren erleide, und der Auszug vollkommen klar sei; der Auszug ist in Portionen von bestimmter Menge aufzusammeln und jede derselben genau zu untersuchen, bis sie eine annähernd constante Zusammensetzung zeigen. Aus mehreren derartigen von Schulze angestellten Untersuchungen möge hier dasjenige mitgetheilt werden, was sich auf die in dem Wasserauszuge enthaltene Kieselsäure bezieht.

Es lagen zwei durch unerschöpfliche Fruchtbarkeit ausgezeichnete Erden, nämlich ein Tschernosem aus dem Gouvernement Charkow in Rußland und eine ähnliche Erde von Goldberg in Mecklenburg vor, im Gegensatz zu denselben ein des Mergels bedürftiger Sandboden von einem Felde an der Rostock-Doberaner Chaussee. Je 1000 Gramm dieser Erden wurden in der angegebenen Weise mit destillirtem Wasser von 15 bis 17° C. ausgezogen, und je 1 Liter der nach und nach erhaltenen Auszüge analysirt.

	Reihenfolge der Wasserauszüge von je 1 Liter	Menge des Verdampfungsrückstandes von je 1 Liter Extract	Menge der unverbrennlichen Bestandtheile in je 1 Liter Extract	Menge der Kieselsäure in je 1 Liter Extract	
Tschernosem aus Charkow	1. Portion	2,733 Gramm	1,545 Gramm	0,056 Gr.	in Summa 0,447 Grm. Kieselsäure
	2. =	0,915 =	0,597 =	0,093 =	
	3. =	0,926 =	0,599 =	0,101 =	
	4. =	0,738 =	0,502 =	0,075 =	
	5. =	0,455 =	0,282 =	0,040 =	
	6. =	0,473 =	0,288 =	0,042 =	
	7. =	0,450 =	0,250 =	0,040 =	
Fruchtbare Erde aus Goldberg	1. =	0,578 =	0,235 =	0,032 =	in Summa 0,217 Grm. Kieselsäure
	2. =	0,179 =	0,119 =	0,036 =	
	3. =	0,170 =	0,121 =	0,031 =	
	4. =	0,164 =	0,117 =	0,041 =	
	5. =	0,169 =	0,119 =	0,029 =	
	6. =	0,158 =	0,104 =	0,024 =	
	7. =	0,155 =	0,105 =	0,024 =	

	Reihenfolge der Wasserauszüge von je 1 Liter	Menge des Verdampfungsrückstandes von je 1 Liter Extract	Menge der unverbrennlichen Bestandtheile in je 1 Liter Extract	Menge der Kieselsäure in je 1 Liter Extract	
Magere Erde bei Koslod	1. Portion	0,161 Gramm	0,093 Gramm	0,007 Gr.	in Summa 0,26 Grm. Kieselsäure
	2. „				
	3. „	0,179 „	0,121 „	0,008 „	
	4. „				
	5. „	0,137 „	0,090 „	0,006 „	
	6. „				
	7. „	0,131 „	0,090 „	0,005 „	

Auch säurehaltiger Alkohol kann die aus gewissen Silicaten abgeschiedene Kieselsäure gelöst erhalten, wenn die Zersetzung in jener Flüssigkeit geschieht. A. Winkler machte diese Beobachtung, indem er feines Pulver von Portlandcement in eine Lösung von Salzsäure in Alkohol brachte, bis etwa die Hälfte der Säure neutralisirt war. Er erhielt eine klare, leichtbewegliche und filtrirbare Lösung, welcher Aether etwas von der gelösten Kieselsäure entzog; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung an der Luft entstand eine elastische Kieselgallerte, die sich in der Flüssigkeit nicht wieder löste.

§. 104. Während die Kieselsäure bei gewöhnlicher Temperatur kaum saure Eigenschaften zeigt, auch eine mittelst Dialyse erhaltene concentrirte (bis zu 14 Procent haltige) Lösung derselben Lackmuspapier nur schwach röthet, treibt sie bei stärkeren Hitzegraden nicht nur Kohlensäure, sondern auch Salpetersäure und selbst Schwefelsäure aus deren Verbindungen mit Basen aus, da wegen der Flüchtigkeit dieser Säuren, durch die mit der Temperatur gesteigerte Tension ihres Dampfes, ihre Affinität zu Basen gegen diejenige der feuerbeständigen Kieselsäure um so mehr geschwächt wird, je leichter schmelzbar die so entstehenden Verbindungen sind. Amorphe Kieselsäure bildet zwar durch Digeriren mit Kali- resp. Natronlauge ziemlich leicht, sogar beim Kochen mit kohlensaurem Kalium unter Austreibung von Kohlensäure ein Alkalisilicat; diese Verbindungen sind aber so wenig beständig, daß sie durch die schwächsten wässerigen Säuren und selbst durch Kohlensäure zersetzt werden. Ueberhaupt sind alle die Niederschläge, welche sich beim Vermischen der Lösung eines kieselsauren Alkalimetalles mit einem löslichen Metallsalze bilden, durch wässerige Säuren leicht zersetzbar. — Im Allgemeinen ist übrigens zu bemerken, daß über die Bildung kieselsaurer Salze sowie über die Art und Weise ihrer Umsetzung noch vieles unklar ist und daß die Forschung nach dieser Seite hin noch ein großes Gebiet vor sich hat, dessen resultatreiche Bearbeitung geeignet sein wird, viele von den wichtigsten Problemen geologischer Forschung zu lösen.

Was den schon zu wiederholten Malen gebrauchten Ausdruck Sili-

cate betrifft, so bezeichnet man mit diesem Namen kieselsaure Verbindungen im Allgemeinen. Die Zusammensetzung dieser Silicate ist eine sehr verschiedene, da sie, wie bereits oben bemerkt, fast alle Salze der Polykieselsäuren sind. Da wir bei den einzelnen Metallen näher auf die wichtigsten dieser Verbindungen werden eingehen müssen, so mögen hier nur einige allgemeine Bemerkungen über dieselben voraufgeschickt werden.

Die in der Natur vorkommenden Silicate sind theils wasserfrei, theils wasserhaltig. Bei den letzteren ist die Annahme, daß manche derselben auf feurig-flüssigem Wege entstanden seien, nämlich unter einem, die hohe Tension des Wasserdampfes bewältigenden, entsprechend hohen Drucke, ebenso zulässig wie, daß wasserfreie Silicate aus wässerigen Lösungen hervorgegangen seien. Unter den durch Vermittelung von Wasser secundär, nämlich durch Verwitterung aus ursprünglich wasserfreien Silicaten hervorgegangenen Silicathydraten nehmen einzelne, besonders der Thon, unser Interesse überwiegend in Anspruch. Das eingehende Studium, welches wir ihnen in einem späteren Abschnitte bei den Aluminiumverbindungen zu widmen haben, wird uns zugleich Veranlassung geben, auf das in agronomischer Beziehung so höchst wichtige Capitel von der Verwitterung näher einzugehen.

Die Beispiele des Glases mit seinen vielen und mannigfaltigen Abänderungen, ferner der aus der Asche von Brennmaterialien und bei metallurgischen Processen sich bildenden Schlacken, des Porzellans und der sonstigen gebrannten Thonwaaren zeigen, wie leicht und vielseitig Kieselsäure mit basischen Oxyden aller Art zusammenschmelzen oder wenigstens sich zu partiell geschmolzenen (zusammengesinterten) Massen vereinigen könne. Die eigentlich glasigen Verbindungen dieser Art sind unkrystallinisch; das Porcellan besteht aus einem innigen Gemische theils erdiger, theils fein krystallinischer und glasiger unkrystallinischer Substanz. Mitscherlich that zuerst dar, daß viele der natürlichen Silicate durch Zusammenschmelzen ihrer Bestandtheile in dem richtigen Verhältniß mit derselben Krystallinität und anderen Eigenschaften, welche dem betreffenden Mineral zukommen, künstlich dargestellt werden können. Bei den nicht krystallinischen (glasartigen) Silicaten ist es schwer zu beurtheilen, ob sie nach bestimmtem Verhältniß zusammengesetzte Verbindungen oder unbestimmte Gemische solcher sind. Sie zeigen wie andere amorphe Körper beim Erhitzen stetigen Uebergang vom festen in den geschmolzenen Zustand. Werden sie bis zum Erweichen erhitzt und längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten, so scheiden sich bei manchen krystallinische Verbindungen ab, welche die glasige Beschaffenheit des ganzen Gemisches mehr oder weniger aufheben (Réaumur'sches Porzellan). Nicht nur in den von färbenden metallischen Oxyden herrührenden Farben, überhaupt im optischen Verhalten, sondern auch im specifischen Gewichte, in der Härte, Schmelzbarkeit rc. namentlich auch in der Angreifbarkeit von Lösungs- und Zersetzungsmitteln zeigen die Silicate nach ihrer Zusammensetzung große Verschiedenheit. Namentlich werden die Verbindungen schmelzbarer, löslicher und zersetzbarer, je größer der Alkaligehalt in ihnen

ist. Mit Kalkerde und Magnesia schmilzt Kieselsäure schwer zusammen; die so dargestellten Verbindungen haben auch nichts Glasartiges, die Schmelzbarkeit und die glasige Beschaffenheit des geschmolzenen Gemisches werden durch Zusatz von Alkalien oder Bleioxyd (Schmelzsatz der gewöhnlichen Gläser) wesentlich erhöht. Aehnlich den Alkalien und Gläsern kann auch die Thonerde (z. B. beim Portlandcement) wirken, während diese gerade in den schwerschmelzbarsten und schwerzersetzbarsten Verbindungen einen Hauptbestandtheil ausmacht.

Der Schwefel.

Zeichen = S, Atomgewicht = 32.

§. 105. Der mit dem Auftreten der antiphlogistischen Theorie als einfacher Körper erkannte Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und hat in der Geschichte der wissenschaftlichen und praktischen Chemie von je her einen hervorragenden Rang behauptet. Sein Vorkommen in den Pflanzen ist zuerst 1781 von Deyeux nachgewiesen.

Das Vorkommen des Schwefels im freien gediegenen Zustande ist ein sehr verbreitetes, alle Gebirgsformationen der Erde von den ältesten bis zu den jüngsten umfassendes, und nicht selten ein solches, daß man mit Sicherheit oder mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit erkennen kann, wie und aus welchen Verbindungen er sich gebildet hat. Den größten Theil nämlich des in den Handel kommenden zu technischer Verwendung bestimmten Schwefels liefert Sicilien, besonders die Gegend von Girgenti, wo er, ebenso bei Urbino und Reggio und vielen andern Fundorten in Italien, den Gyps-, Mergel- und Thongebilden der tertiären Formation angehört. Unter den sonstigen Fundorten desselben sind zu nennen die Solfataren, d. i. schwefelhaltige Ablagerungen an den Kratern erloschener und noch thätiger Vulkane. Außerdem findet er sich in körnigem Gyps, in Kreidemergeln, Kalksteinen des über den Tertiärgebilden liegenden Flötzgebirges; ferner auf verschiedenen Erzgängen, in Trachyten, quarzigen Gesteinen, im körnigen Kalk, Glimmerschiefer und anderen älteren Gebirgsarten. Zu den chemischen Vorgängen, bei denen eine Abscheidung von Schwefel aus Verbindungen desselben stattgefunden hat und gegenwärtig noch geschieht, gehört die Zersetzung von Schwefelmetallen (Kiesen) durch Hitze, das Zusammentreten von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure (wobei sich Wasser und Pentathionsäure bilden), und die durch Einwirkung atmosphärischen Sauerstoffs bewirkte Abscheidung des Schwefels in wässerigen Lösungen von Schwefelwasserstoff. Man findet ihn bald mehr oder minder rein und deutlich krystallisirt, oder in derben krystallinischen Massen, häufig mit anderen Gesteinen, z. B. mit Cölestin, verwachsen, bald mit erdigen Substanzen innig gemengt und dann meistens ohne hervortretende krystallinische Beschaffenheit. — Von den in der Natur vorkommenden Schwefelverbindungen sind manche sehr verbreitet, so namentlich unter den Schwefel-

metallen der Schwefelkies FeS_2, unter den schwefelsauren Salzen Gyps und Eisenvitriol. Außer Eisen kommen auch andere Metalle mit Schwefel verbunden vor; bei einigen, z. B. Kupfer, Blei, Antimon, Quecksilber rc., ist diese Form des Vorkommens die überwiegende. Das Vorhandensein von Schwefel im lebenden Thier- und Pflanzenkörper, theils als schwefelsaure Salze, theils in organischen Verbindungsformen, läßt die allverbreitete Gegenwart löslicher Schwefelverbindungen in den Medien und Stoffgemischen, aus welchen die lebenden Körper ihre Nahrung entnehmen, voraussetzen. In der That sind auch solche Verbindungen allenthalben, im Boden, im Dünger, im Quellwasser rc. enthalten, und können als Materialien, aus welchen die Organismen ihren Bedarf an Schwefel entnehmen, angesehen werden.

Die Gewinnung des Schwefels im Großen geschieht theils und vorzüglich dadurch, daß man den natürlichen Schwefel von den begleitenden steinigen resp. erdigen Beimengungen durch einen Saigerungsproceß (Ausschmelzen) oder durch Destillation trennt; theils aus Schwefelkies, welcher bei Abschluß der Luft hinreichend stark erhitzt, annähernd die Hälfte seines Schwefels abgiebt, und Einfach-Schwefeleisen, d. i. eine Verbindung von Eisen mit nur halb so viel Schwefel zurückläßt, $FeS_2 = FeS + S$. Durch einen nochmaligen Destillationsproceß wird der mit 5 bis 15 Procent erdiger Stoffe verunreinigte Rohschwefel gereinigt. Je nachdem man hierbei die aus dem Destillationsgefäße heraustretenden Dämpfe sich in flüssiger Form verdichten und in genäßten hölzernen Formen erstarren läßt, oder die Condensation derselben so geschieht, daß sie sich in den mit dem Erhitzungsgefäße verbundenen gemauerten Kammern mit kalter Luft mengen und die verdichteten Partikelchen dadurch verhindert werden, zusammenzufließen, erhält man den Stangenschwefel des Handels, oder die Schwefelblumen. Auch diese beiden Formen des raffinirten Schwefels können noch mit erdigen Substanzen, welche bei der Raffination mit den Dämpfen übergerissen sind, verunreinigt sein, woher es sich u. A. erklärt, daß bei Vegetationsversuchen, zu denen man sich der Schwefelblumen als eines vermeintlich vollkommen reinen Mediums bediente, um darin Pflanzen keimen und wurzeln zu lassen, eine Zunahme dieser Pflanzen an unorganischen Bestandtheilen beobachtet wurde. Zu den verunreinigenden Beimengungen, welche zugleich mit dem Schwefel verdampfen, und daher auch durch wiederholte Rectification nur unvollständig davon zu trennen sind, gehören Selen und Arsenik; beide sind besonders in dem aus Schwefelkiesen dargestellten Schwefel enthalten. Der Arsenikgehalt solchen Schwefels verdient um so mehr Beachtung, als er in verschiedene aus dem Schwefel oder mittelst der von demselben herrührenden Schwefelsäure dargestellte Präparate mit übergeht. Da die Schwefelblumen sich an der Luft langsam oxydiren und zugleich Wasserdampf verdichten, so zeigen sie sich nach längerem Aufbewahren in undicht verschlossenen Gefäßen durch einen Gehalt von schwefliger Säure und Schwefelsäure sauer; Auswaschung mit Wasser genügt, um sie davon zu reinigen.

§. 106. In seinen physikalischen Eigenschaften zeigt der

Schwefel verschiedene Eigenthümlichkeiten. Außer zwei verschiedenen krystallinischen Formen zeigt er noch eine dritte amorphe; diese Formen lassen sich alle auf künstlichem Wege erhalten. Der natürliche Schwefel kommt in rhombischen Octaëdern vor von durchscheinend honiggelber Farbe, fett- oder glasglänzendem Aussehen und muschligem Bruche; das Pulver ist schwefelgelb. Das spec. Gew. ist = 2,07. Die Schmelztemperatur liegt bei 114°,5; bei 111°,5 erstarrt der geschmolzene Schwefel. Krystalle von derselben Form erhält man durch langsames Verdunsten einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff. Die zweite krystallinische Form des Schwefels bildet sich beim Erstarren desselben aus dem geschmolzenen Zustande. Diese Krystalle sind lange, monoklinische Prismen von 1,98 spec. Gew. Läßt man eine Masse geschmolzenen Schwefels in einem der Einwirkung der freien Luft ausgesetzten Gefäße erkalten, so sieht man, wie sich an den Wandungen und auf der Oberfläche, also an den zuerst erkaltenden Stellen, spießige Krystalle ansetzen, welche in den noch flüssigen Theil des Gefäßinhaltes hinein sich vergrößern. Durch Ausgießen des noch nicht erstarrten Theiles treten sie isolirt hervor. Unterbleibt jedoch das Ausgießen, so füllt sich auch der ganze Zwischenraum zwischen denselben nach und nach mit krystallinischem Schwefel, und die ganze Masse bietet nachher keine einzelnen Krystalle, sondern nur krystallinische Structur dar, wie wir sie bei vielen derben Mineralien oder gemengten Gebirgsarten, im Gegensatze zu den in Drusen zusammengehäuften Krystallen im Innern von Hohlräumen finden. Die so erhaltenen Schwefelkrystalle sind zuerst etwas biegsam, durchscheinend und ebenso wie dichte Parthien des aus dem geschmolzenen Zustande erstarrten Schwefels mehr wachs- oder honigfarben als schwefelgelb. Aber nach einiger Zeit zeigen sich zuerst an einzelnen Punkten hellgelbe undurchsichtige Stellen, welche sich nach allen Seiten hin vergrößern, bis die ganze Masse gleichmäßig das Ansehen des gewöhnlichen Stangenschwefels angenommen hat. Dieser Vorgang, welcher auf einer Umlagerung der Theilchen in die rhombische Form beruht, wird durch Einwirkung des Sonnenlichts, noch mehr durch Berührung der Krystalle mit Schwefelkohlenstoff befördert. Bei diesem Vorgange wird so viel Wärme frei, als nöthig ist, die umgewandelte Schwefelmenge um 12°,1 zu erwärmen.

Der amorphe Schwefel unterscheidet sich von den beiden krystallinischen Modificationen außer der mangelnden Krystallinität und dunkleren Färbung auch durch gebundene Wärme, ein spec. Gew. von 1,957, und besonders durch Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Dies Löslichkeitsverhalten giebt uns ein Hülfsmittel, aus Gemengen von amorphem mit krystallinischem Schwefel letzteren auszuziehen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt der Schwefel beim Erwärmen über seinen Schmelzpunkt. Während er nämlich im geschmolzenen Zustande unter 150° dünnflüssig ist, nimmt er beim Erhitzen über diese Temperatur hinaus eine zähe dickflüssige Beschaffenheit an, welche sich, indem die Farbe von Honiggelb in Rothbraun übergeht, steigert, bis sie gegen 250° ihr Maximum erreicht hat; man kann bei dieser Temperatur das Gefäß umkehren, ohne daß der Schwefel ausfließt. Bei weiterem

Erhitzen wird er zwar bis gegen die Siedetemperatur, welche bei 420° liegt, wieder dünnflüssiger, die dunkle Färbung nimmt aber noch eher zu als ab. Der allotropische Zustand, welchen der Schwefel jenseits 150° annimmt, kann für einige Zeit auf die gewöhnliche Temperatur übertragen werden, indem man den zähflüssigen Schwefel in eiskaltes Wasser fließen läßt; nach dem Erkalten erscheint er nicht wie der aus dem nur geschmolzenen Zustande erstarrte krystallinische Schwefel gelb und spröde, sondern rothbraun, zähelastisch, knetbar und ohne Spur von Krystallisation. Sich selbst überlassen wird er nach einiger Zeit zum Theil krystallinisch; durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff werden beide Modificationen von einander getrennt. — Auch bei rascher Verdichtung gasförmigen Schwefels mit kalter Luft, wie es bei der Bildung der Schwefelblumen geschieht, können die Theilchen den amorphen Zustand annehmen. — Der aus den wässerigen Lösungen von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, unterschwefliger Säure, Schwefelalkalien 2c. ausgeschiedene Schwefel (Schwefelmilch, präcipitirter Schwefel) hat eine schmutzig-weiße Farbe und ist in Schwefelkohlenstoff nur theilweise löslich.

Alle Modificationen des Schwefels sind in Wasser unlöslich, die krystallinischen lösen sich etwas in Alkohol und Aether, leichter in fetten und ätherischen Oelen, Benzin, Chloroform und ähnlichen Flüssigkeiten. Schwefelkohlenstoff ist als eins der vorzüglichsten Lösungsmittel schon genannt. — Der Schwefel gehört in allen Formen zu den schlechtesten Wärme- und Elektricitätsleitern. Durch Reiben wird er negativ elektrisch. Das spec. Gew. des Schwefeldampfes ist bei 500° = 6,65, bei 1000° = 2,2.

§. 107. Seinem chemischen Verhalten nach steht der Schwefel dem Sauerstoff sehr nahe. Wie dieser verbindet er sich mit fast allen Elementen, mit vielen direct, meistens aber erst bei erhöhter Temperatur. Auch haben seine Verbindungen (der Schwefel ist zweiwerthig) in ihrer Zusammensetzung die größte Aehnlichkeit mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen.

Der Schwefel gilt mit Recht als ein besonders brennbarer und leicht entzündlicher Körper. Seine allgemeine und schon von Alters her bekannte Anwendung als Feuerzeugsmaterial, nämlich als Hülfsmittel zur Mittheilung eines eingeleiteten Verbrennungsprocesses auf andere Brennstoffe gründet sich darauf, daß er schon bei einer noch unter seinem Siedepunkte liegenden Temperatur, ungefähr bei 400°, sich an der Luft entzündet, und durch seine Verbrennung einen Hitzegrad entwickelt, welcher genügt, Holz 2c. zum Entflammen zu bringen. Der Schwefel verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefligsäure-Anhydrid. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders bei Gegenwart von Wasser findet eine geringe Oxydation des Schwefels statt, und zwar sowohl bei freiem Schwefel im feinvertheilten Zustande als bei seinen Verbindungen mit Metallen. Feuchte Schwefelblumen nehmen in Berührung mit atmosphärischer Luft bald eine saure Reaction an, welche, nachdem das Ursächliche derselben, nämlich die durch Oxydation gebildete schweflige

Säure resp. Schwefelsäure, durch Auswaschen oder Neutralisation entfernt ist, sich erneuert.

Bedeutung des Schwefels für den Organismus.

§. 108. Der Schwefel gehört zu den Elementarbestandtheilen mancher und darunter besonders derjenigen organischen Verbindungen, welche im Pflanzen- und Thierkörper einen überwiegenden Antheil an den Lebensvorgängen haben. Seine Gegenwart giebt sich durch den bei Fäulnißprocessen hervortretenden Geruch nach Schwefelwasserstoff, ferner dadurch zu erkennen, daß blankes metallisches Silber in Berührung mit vielen organischen Stoffgemischen entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder noch häufiger beim Erhitzen sich schwärzt, indem sich an der Oberfläche Schwefelsilber bildet. Diese Erscheinung bemerkt man u. a. an dem silbernen Löffel, womit man hartgekochte Eier verspeist, oder welcher im Senftopfe steckte. Auch in Berührung mit kochendem Kohl, mit Zwiebeln und manchem anderen Gemüse schwärzt sich Silber, und verräth dadurch die Gegenwart schwefelhaltiger Verbindungen, welche unter den obwaltenden Umständen eine solche Zersetzung erfahren, daß der Schwefel oder ein Theil desselben an das Silber abgegeben wird. Beschränken wir unsere Betrachtungen über das Vorkommen des Schwefels in der organischen Natur zunächst auf die Pflanzenwelt, so sind unter den durch Schwefelgehalt ausgezeichneten näheren Bestandtheilen der Gewächse besonders die eiweißartigen Stoffe zu nennen. Dieselben gehören allen Pflanzen und allen Organen derselben an. Der Schwefel erscheint danach als ein allgemeiner und wesentlicher Bestandtheil der pflanzlichen Nahrung. Wäre er nur in dieser Verbindungsform vorhanden, so würde die Qantität desselben, deren die einzelnen Gewächse zu ihrer Ernährung bedürfen, mit ihrem Bedarf an Stickstoff parallel gehen. Der Schwefelgehalt der meisten eiweißartigen Stoffe beträgt ungefähr 1 Procent; man fand diese Menge in dem Eiweiß des Kartoffelsaftes, im Pflanzenleim und Pflanzenfibrin (Kleber) des Getreides; die im Legumin, d. i. dem käsestoffartigen Bestandtheile der Hülsenfrüchte gefundene Quantität dagegen ist geringer, indem sie schwankt zwischen 0,3 und 0,8 Procent. — Viel reicher an Schwefel sind diejenigen Pflanzenstoffe, welche den eigenthümlichen scharfen Geruch und Geschmack der Zwiebeln, des Knoblauchs, Senfs, Meerrettigs 2c. bedingen, und denen wir in einzelnen Pflanzenfamilien, besonders den Cruciferen und Alliaceen sehr allgemein begegnen. Als die wichtigsten, bis jetzt wenigstens am genauesten erforschten Repräsentanten solcher Schwefelverbindungen (es sei hier nicht weiter untersucht, ob sie in der Pflanze schon fertig gebildet seien, oder erst durch einen Umsetzungsproceß sich aus ursprünglicher Pflanzensubstanz bilden) wollen wir uns das Schwefelallyl oder Knoblauchöl $(C_3 H_5)^2 S$ und das Rhodanallyl oder Senföl $C_4 H_5 N S$ bemerken, von denen das erstere etwas über 28, das andere über 32 Gewichtsprocente Schwefel enthält. Sofern sich die Gegenwart dieser Stoffe in einer

Pflanze durch den Geruch verräth, so ist dies ein Zeichen, daß eine Verflüchtigung derselben stattfindet; wäre diese in jedem einzelnen Zeitmomente auch nur auf ein Minimum beschränkt, so dürfte sie doch während einer ganzen Vegetationsperiode ein bemerkenswerthes Quantum an Schwefel repräsentiren und die in der reifen Pflanze vorhandene Schwefelmenge unzureichend erscheinen lassen, um uns als Maßstab für das auf diesen Elementarbestandtheil bezügliche Ernährungsbedürfniß der Pflanze zu dienen. — Neben den schwefelhaltigen organischen Verbindungen enthalten die Pflanzen auch immer einen Theil des Schwefels in Form schwefelsaurer Salze. Ob dieselben einen directen Antheil an dem vegetabilischen Lebensprocesse haben, oder nur als Material zur Bildung jener Verbindungen bedeutungsvoll sind, wissen wir nicht. Auch ist die quantitative Bestimmung derselben eine ziemlich unsichere, da es dazu der Einäscherung oder anderer vorbereitender Operationen bedarf, welche entweder einen Verlust an Schwefelsäure herbeiführen, oder umgekehrt ihre Menge auf Kosten anderweitig gebundenen Schwefels vergrößern. Unter den verschiedenen Pflanzenorganen scheinen die Samen nur Spuren von schwefelsauren Salzen zu enthalten; der in ihnen gefundene Schwefel giebt daher am genauesten einen Ausdruck für die Menge schwefelhaltiger organischer Substanz. Am reichsten an Schwefel sind die Samen der Cruciferen, besonders diejenigen, welche sich durch Gehalt an den zuvor erwähnten Allylverbindungen auszeichnen. Der Schwefelgehalt des Senfs beträgt etwa 1 Procent, im Rübsamen hat man 0,7 Procent gefunden, Leindotter enthält 0,253, Hülsenfrüchte nur 0,1 und 0,13, Getreide zwischen 0,05 und 0,1. In den Bestandtheilen der Hülsenfrüchte und des Getreides sind uns keine anderen schwefelhaltigen Verbindungen bekannt, als die darin enthaltenen eiweißartigen Stoffe, mit deren Menge die gefundene Quantität von Schwefel auch annähernd übereinstimmt. In solchen z. B. hat man 3,67 Procent Stickstoff gefunden, dies entspricht 23,5 Legumin; nehmen wir nun in letzterem 0,5 Procent Schwefel an, so berechnet sich der gesammte Schwefelgehalt des Legumins zu 0,117, was mit dem Procentgehalte der ganzen Erbsen an Schwefel nahe übereinstimmt.

Da in der atmosphärischen Luft und ihren wässerigen Niederschlägen normal keine Schwefelverbindungen enthalten sind, sich vielmehr der Luft nur je nach besonderen localen Bedingungen beimischen, so sind die Gewächse im Allgemeinen für ihren Bedarf an Schwefel auf den Boden, resp. Dünger, angewiesen. Sie empfangen ihn hier wahrscheinlich nur in Form löslicher schwefelsaurer Salze. Letztere gehören zu den allgemein über die ganze Erde verbreiteten Mineralsubstanzen, und außerdem ist in dem gleichfalls allverbreiteten Schwefelkies ein Material zu fortgesetzter Neubildung derselben gegeben. Ueber die Beziehungen der verschiedenen Schwefelverbindungen zur Pflanzenernährung werden wir später näher einzugehen Veranlassung haben.

Wenn man Beobachtungen über die Wirkung freien Schwefels auf die Gewächse gemacht hat, so ist dabei wohl zu unterscheiden, ob der Schwefel, sei es nun rein oder als Gemengtheil eines andern Dünger-

gemisches, dem Boden einverleibt, oder ob er in einer solchen Weise applicirt wird, daß er an der Oberfläche der Pflanze haften bleibt. Im ersteren Falle ist, wenigstens sofern er sich im feinvertheilten Zustande befindet, eine allmälige Umbildung desselben in Schwefelsäure und schwefelsaure Salze vorauszusetzen, und darin der Gesichtspunkt zu finden, wonach die directe oder durch Ammoniakbindung ꝛc. vermittelte düngende Wirkung beurtheilt werden muß. Die andere Art der Verwendung des Schwefels bei der Pflanzencultur geschieht, um durch dieselbe einzelne der gefährlichsten parasitischen Feinde der Gewächse, nämlich Milben und Schimmel zu bekämpfen. Besonders gegen die Traubenkrankheit haben sich die Schwefelblumen sehr bewährt. Auch gegen andere durch Pilze hervorgebrachte Krankheiten der Gewächse würden sich die Schwefelblumen gewiß wirksam erweisen, wenn sich nicht ihrer Applicirung an den erkrankten Pflanzen zu große Schwierigkeiten entgegenstellten. In kleineren Verhältnissen, besonders bei der Gartencultur, ist das von Schulze sehr viel benutzte Fünffach-Schwefelcalcium zu empfehlen. Die Pflanzen werden mit einer Auflösung des Präparates in Wasser (etwa 1 : 20) fein bespritzt, am einfachsten mittelst einer in die Flüssigkeit getauchten und darauf ausgeschwenkten scharfen Bürste: hält man diese gegen die zu überstäubende Oberfläche, und fährt mit einem harten Gegenstande über die angefeuchteten Borsten hin, so spritzt von diesen die Flüssigkeit in Form eines äußerst feinen Staubes, welcher sich dicht auf die Blätter legt; das Schwefelcalcium zersetzt sich sofort an der Luft so, daß Schwefel abgeschieden wird, und an den Blättern als ein sichtbarer feiner Ueberzug haften bleibt.

Im Thierkörper nimmt der Schwefel an allen wichtigen Stoff-Bildungen und Umsetzungen Theil. Er gehört zu den Elementarbestandtheilen der meisten stickstoffhaltigen organischen Verbindungen des thierischen Organismus. Bei einigen derselben, z. B. dem Horngewebe (Haare, Hörner, Klauen, Hufe ꝛc.) steigt seine Menge auf 3 ja selbst bis über 5 Procent; die reine Muskelsubstanz enthält 1 bis 1,5, das taurocholsaure Natrium, d. i. der Hauptbestandtheil von der trockenen verbrennlichen Substanz der Galle, 6 Procent Schwefel. Ein Theil desselben wird stets mit den übrigen Produkten des vollendeten Stoffumsatzes durch den Urin aus dem Körper wieder entfernt, und findet sich schon in der Form schwefelsaurer Salze. An dem zeitweiligen Gehalte der Darmgase an Schwefelwasserstoff und an dem Auftreten schwefelhaltiger Hautausdünstungen erkennen wir jedoch, daß die chemische Metamorphose der schwefelhaltigen Bestandtheile des Körpers, wenigstens so weit sie sich auf den Schwefel bezieht, auch einer andern Richtung als dem Unterliegen von Oxydationswirkungen folgen kann. Freier Schwefel als Schwefelblumen oder in der noch feiner vertheilten Form des präcipitirten Schwefels in den Magen und Darmkanal des Thierkörpers gebracht, erfährt hier eine wenn auch beschränkte Absorption, vielleicht in Folge der Bildung eines Schwefelalkalis, und kann sich als sehr wirksames Arzneimittel erweisen.

Verbindungen des Schwefels.

§. 109. Wie bereits oben bemerkt, verbindet sich der Schwefel mit fast allen Elementen. Am bekanntesten sind seine Verbindungen mit Sauerstoff, Wasserstoff und mit vielen Metallen. Diese Metallverbindungen werden als Sulfüre und Sulfide bezeichnet und bilden sich leicht beim Zusammentreten der Metalle mit Schwefel bei erhöhter Temperatur; Antimon und einige andere Metalle verbrennen in Schwefeldampf mit Feuererscheinung zu Schwefelmetallen. Von andern Bildungsweisen der Schwefelmetalle wird später die Rede sein.

Was nun zuerst die Sauerstoffverbindungen des Schwefels betrifft, so sind 7 bekannt, die sämmtlich den Charakter von Säuren haben. Die Namen für diese Säuren sind so gebildet, daß das latinisirte griechische Wort für Schwefel (ϑεῖον) mit der durch griechische Zahlwörter bezeichneten Anzahl der Schwefelmoleküle verbunden ist, und zugleich so, daß, wenn zwei verschiedene Säuren eine gleiche Zahl Schwefelmoleküle haben, der Name der niedrigeren Oxydationsstufe in der Adjectivform sich auf ige endigt. Von den Säuren des Schwefels nimmt besonders die sauerstoffreichste, also die höchste Oxydationsstufe des Schwefels, die Schwefelsäure unser Interesse in Anspruch.

Die Schwefelsäure (Vitriolöl).

$S\,O_4\,H_2$.

§. 110. Die Schwefelsäure ist zuerst als Produkt der Zersetzung calcinirten Eisenvitriols durch Einwirkung starker Glühhitze bekannt gewesen. Das hierauf sich gründende Verfahren der Darstellung derselben beschrieb schon Basilius Valentius im 15. Jahrhundert. Um die Mitte des 18. Jahrhunderts lernte man zuerst in England ihre Bereitung aus Schwefel durch Uebertragung von Sauerstoff aus Salpetersäure auf die durch Verbrennen von Schwefel gebildete schweflige Säure kennen, woher die nach diesem Princip dargestellte Säure noch immer als englische Schwefelsäure bezeichnet wird, gegenüber der aus calcinirtem Eisenvitriol gewonnenen rauchenden, auch Nordhäuser Vitriolöl genannten, Schwefelsäure.

Vorkommen. Freie Schwefelsäure als sehr verdünnte wässerige Lösung findet sich in einzelnen Gewässern vulkanischer Gegenden: das Wasser des Rio vinagre oder Pasambio, eines mächtigen Baches am Vulkane von Purace im Südwesten von Neu-Granada, enthält nach Boussingault 0,11 Procent freie Schwefelsäure, daneben 0,09 Procent freie Salzsäure; nach Maßgabe seiner Mächtigkeit berechnet sich die Gesammtmenge dieser Säuren, die mit ihm täglich weggeführt werden, über 60000 Kilogramm (1200 Centner). Fünfmal so reich an Schwefelsäure und gleichfalls salzsäurehaltig ist nach Léwy das Wasser eines

heißen Baches des Paramo de Ruiz, westlich Santa fe de Bogota. Auch am Vulkan von Pasto hat Boussingault saures Wasser gefunden; er empfahl es zur Chininfabrikation aus den Chinarinden der nahen Cinchonawälder. Das Vorkommen von Schwefelsäure an den Heerden vulkanischer Thätigkeit erklärt sich aus den gasförmigen Schwefelverbindungen, Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, welche zu den Exhalationsbestandtheilen der Vulkane gehören. Auch dem sonstigen Auftreten von Schwefel in der Natur steht die Bildung von Schwefelsäure zur Seite, da er besonders in dem feinvertheilten Zustande, wie er aus schwefelwasserstoffhaltigem Wasser an der Luft sich abscheidet, bei fortgesetzter Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit eine allmälige Oxydation erst zu schwefliger Säure, dann zu Schwefelsäure erleidet. Die auf diese Weise gebildete Schwefelsäure findet in der Regel rasch Gelegenheit, sich mit Basen zu verbinden, weshalb ihr Auftreten im freien Zustande gegenüber den häufig vorkommenden Bedingungen ihrer Bildung ein relativ so seltenes ist. Es gilt dies namentlich auch von der aus der Verwitterung der Schwefelkiese hervorgehenden Schwefelsäure, über deren Entstehungsweise beim Schwefeleisen, beim Eisenvitriol und beim Alaun das Nähere auseinander zu setzen sein wird. — Ein höchst merkwürdiges Vorkommen freier Schwefelsäure haben Troschel und Bödeker als Erzeugniß des Thierkörpers beobachtet, nämlich in dem Speicheldrüsensecrete der zur Familie der Doliaceae gehörigen Muscheln, besonders der im Mittelmeer vorkommenden Dolium galea; das mit langem Rüssel versehene Thier spritzt die in den großen Speicheldrüsen bereitete saure Flüssigkeit von sich; dieselbe enthält neben 1,4 Procent an Basen (Magnesia, Kali, Natron, etwas Kalk) gebundene Schwefelsäure und ein wenig organischer Substanz, 0,4 Procent freie Salzsäure und 2,7 Proc. Schwefelsäure. — An Basen, hauptsächlich Kalk, dann Baryt, Strontian, Magnesia, Kali, Natron, Ammoniak, Eisenoxydul und Eisenoxyd, Thonerde &c. gebunden kommt Schwefelsäure vielfach verbreitet in der Natur vor. Das Calciumsalz (Gyps) bildet ganze Gebirgsmassen verschiedener Formationen, und von den andern schwefelsauren Salzen sind einzelne theils durch vereinzeltes Vorkommen in mehr oder minder mächtigen Ablagerungen, theils durch allgemeine Verbreitung in geringeren Mengen ausgezeichnet. Darum gehört gebundene Schwefelsäure auch zu den gewöhnlichen Bestandtheilen des Bodens und anderer Erdgemenge, sowie der in der Natur vorkommenden Gewässer. Besonders ist unter letzteren das Meerwasser durch einen bemerkenswerthen (etwa 0,3 Procent betragenden) Gehalt an schwefelsauren Salzen ausgezeichnet. Aus ihrer Gegenwart im Boden leitet sich das Vorhandensein derselben in den Pflanzen her, in denen wir allenthalben geringe Mengen antreffen. In wiefern sie sich hier an wichtigen Ernährungsvorgängen betheiligen, ist beim Schwefel bereits besprochen. Ebenso gehören sie zu den nie fehlenden Bestandtheilen des Blutes und der anderen thierischen Säfte, und ist in Bezug hierauf noch zu bemerken, daß der in organischer Verbindungsform als Bestandtheil der eiweißartigen Substanzen des Thierkörpers enthaltene Schwefel, wenn diese Stoffe dem vitalen Oxydations-

processe unterlegen sind, sich im Urin als schwefelsaure Alkaliverbindung wieder findet, durch den Urin also eine größere Menge von Schwefelsäure aus dem Körper abgeschieden wird, als in der Nahrung enthalten war.

§. 111. Die **Darstellung** der Schwefelsäure ist Gegenstand eines Fabrikbetriebes, dessen Großartigkeit einen Ausdruck giebt für die wichtige, umfangreiche und vielseitige Verwendung derselben. Die Bereitungsweise der Säure ist je nach dem verlangten Concentrationsgrade eine verschiedene. Der die wasserärmere Schwefelsäure (rauchende Schwefelsäure oder Nordhäuser Vitriolöl) liefernde Proceß ist den dabei stattfindenden Vorgängen nach der einfachere und soll daher zuerst beschrieben werden, obschon in der technischen Bedeutung diese Säure der andern weit nachsteht. Das Material, woraus die rauchende Schwefelsäure dargestellt wird, ist Eisenvitriol*). Dieses Salz, dessen Zusammensetzung durch die Formel $SO_4Fe + 7H_2O$ ausgedrückt ist, verliert von seinen 7 Molekülen Krystallwasser bei vorsichtigem Erhitzen 6 Moleküle, ohne daß es eine weitere Veränderung erleidet; erhitzt man es aber stärker, so oxydirt sich das Eisenoxydul zu Eisenoxyd auf Kosten von Schwefelsäure, welche indem sie $^1/_3$ ihres Sauerstoffs verliert, zu Schwefligsäure-Anhydrid wird, und als solches sich zugleich mit einem Theile des bei dem Salze noch zurückgebliebenen Wassers verflüchtigt; der Rückstand besteht aus dem gebildeten Eisenoxyde mit der Hälfte der ursprünglichen Schwefelsäure und enthält den Rest des Wassers. Schon während dieser Umsetzung entweicht Schwefelsäure, und bei fortgesetztem Glühen trennt sich diese vollständig von dem Eisenoxyd. Geschieht die Erhitzung in einer mit abgekühlter Vorlage verbundenen Retorte, so verdichten sich die Schwefelsäuredämpfe in der Vorlage; in der Retorte bleibt das Eisenoxyd (eine unter dem Namen Caput mortuum bekannte rothbraune Masse) zurück. Das mit der Schwefelsäure verbundene Wasser beträgt weniger als der Formel SO_4H_2 entspricht; das Destillat ist also anzusehen als Schwefelsäure plus einer mehr oder minder großen Menge Schwefelsäure-Anhydrid, auch befindet sich Schwefligsäure-Anhydrid darin aufgelöst. — Da bei diesem Processe immer nur höchstens die Hälfte von der in dem Eisenvitriol enthaltenen Schwefelsäure gewonnen wird, so ist es bedeutend vortheilhafter, die Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd durch den atmosphärischen Sauerstoff zu bewirken, indem man gleich bei der Gewinnung des Eisenvitriols durch Eindampfen seiner wässerigen Lösung die atmosphärische Luft möglichst frei darauf einwirken läßt, und bei der Entwässerung (Röstung) des trockenen Salzes für weitere Steigerung dieses Oxydationsprocesses Sorge trägt, so daß es vollständig zu schwefelsaurem Eisenoxyd von der Zusammensetzung $(SO_4)^3Fe_2$ wird. Dasselbe giebt, wenn es vollkommen trocken in die Retorte

---

*) Vitriole heißen im Allgemeinen die Verbindungen der Schwefelsäure mit den gewöhnlichen Schwermetallen; also Eisenvitriol = schwefelsaures Eisen, Kupfervitriol = schwefelsaures Kupfer, Zinkvitriol = schwefelsaures Zink 2c.

kommt, beim Glühen Schwefelsäure-Anhydrid, zu dessen Aufnahme sich in der Vorlage eine entsprechende Menge von der relativ wohlfeilen englischen Schwefelsäure befindet, so daß nach beendigtem Glühen das Destillat die beabsichtigte Concentration besitzt. Als Retorten dienen flaschenförmige Kruken von gebranntem feuerfestem Thone, in deren Hals thönerne Vorlagen von ähnlicher Form eingeschoben und mittelst Thon lutirt sind. Zwei Reihen solcher Retorten einander gegenüber und drei solcher Doppelreihen übereinander werden durch ein gemeinsames Feuer in einem Galeerenofen, der bis zu 200 Retorten enthält, erhitzt. Jede Retorte faßt $2^1/_2$ Pfund schwefelsaures Eisenoxyd; die Destillation dauert 24 bis 36 Stunden; die Ausbeute beträgt 45 bis 50 Procent.

§. 112. Die Fabrikation der englischen Schwefelsäure beruht darauf, daß auf schweflige Säure, als Verbrennungsprodukt aus reinem Schwefel oder aus Schwefelkiesen (Zweifach-Schwefeleisen $Fe\,S_2$) erhalten, durch Vermittelung von Wasser und von höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs die entsprechende Menge atmosphärischen Sauerstoffs übertragen wird. Bei der Verbrennung von Schwefel, selbst in reinem Sauerstoffgas, bildet sich zunächst immer nur (Schwefligsäure-Anhydrid). Soll dieses sich weiter zu Schwefelsäure oxydiren, so kann dies durch directe Einwirkung von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft auf wässerige schweflige Säure geschehen; dieser Vorgang ist aber ein viel zu verlangsamter, als daß er zur Schwefelsäurefabrikation nutzbar gemacht werden könnte. Zu beschleunigter Oxydation der schwefligen Säure bedarf es entweder der Vermittelung gewisser, in höherer Temperatur auf ein Gemenge von Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoffgas durch Contact wirkender Substanzen, z. B. des metallischen Platins (am besten in der Form von Platinschwamm) 2c.; oder eine durch schweflige Säure reducirbare Sauerstoffverbindung giebt an jenen Sauerstoff ab. In letzterem Sinne wirkt die Salpetersäure ebenso bei Gegenwart einer hinreichenden Quantität Wasser die Untersalpetersäure. Schwefligsäure-Anhydrid und Salpetersäure von nicht über 1,38 spec. Gewicht reagiren so aufeinander, daß Schwefelsäure und Untersalpetersäure gebildet werden. Letztere für sich allein wirkt nicht weiter auf Schwefligsäure-Anhydrid; kommt aber Wasserdampf zu dem Gasgemenge, so setzt sich die Untersalpetersäure in Salpetersäure und Stickoxyd um ($3\,NO_2 + H_2\,O = 2\,(NO_3\,H) + NO$), so daß diese neugebildete Portion Salpetersäure wiederum eine entsprechende Menge Schwefligsäure-Anhydrid zu Schwefelsäure oxydiren kann, worauf beim Hinzutreten von Wasserdampf der vorige Proceß sich erneuert, und durch Wiederholung des ganzen Vorganges von der ursprünglichen Salpetersäure zuletzt nur Stickoxyd übrig bleibt. Dieses Resultat kann man sich bei fortdauernder Gegenwart einer hinreichenden Menge Wasserdampf in dem Gasgemenge als ein durch keine Reihe von Zwischenvorgängen vermitteltes, also Salpetersäure und schweflige Säure sogleich zu Stickstoffoxyd und Schwefelsäure umgesetzt, denken. Da nun das Stickoxyd durch atmosphärischen Sauerstoff zu Untersalpetersäure wird, so ist leicht begreiflich, daß bei hinreichendem Zutritt von atmosphärischer Luft zu dem Gemenge

durch ein ursprünglich gegebenes Quantum Salpetersäure die Oxydation beliebiger Mengen schwefliger Säure zu Schwefelsäure vermittelt werden können. Der Proceß findet nur praktisch seine Grenze durch die zuletzt eintretende Ueberladung des Gasgemenges mit dem Stickstoff der ihres Sauerstoffs beraubten Luft. Zur Fabrikation der Schwefelsäure nach diesem Princip (wonach, weil es zuerst in England, nämlich 1774 von Roebuck in Birmingham, zur Anwendung kam, das Produkt englische Schwefelsäure heißt) dient als eigentlicher Bildungsherd der Säure eine Reihe zusammenhängender, aus Holz gezimmerter Kammern, welche ganz mit Blei, als einem dem Angriffe verdünnter Schwefelsäure widerstehenden Metalle, ausgekleidet sind, daher Bleikammern genannt. Vor der Hauptkammer befindet sich der zur Verbrennung des Schwefels oder der Kiese dienende Ofen, auf dessen Herd das Material in Stücken unter Eigröße aufgeschüttet wird. Zur Erzeugung der Salpetersäure werden in den Ofen zu gleicher Zeit Kästen gesetzt, welche mit Schwefelsäure und Salpeter (der Billigkeit wegen wendet man Chilisalpeter an) beschickt sind. In der Hauptkammer geht sogleich die Wechselwirkung zwischen den eingetretenen Säuredämpfen, der atmosphärischen Luft und dem Wasserdampf vor sich. Letzterer, aus einem besonderen Dampfkessel entwickelt und mit einer Spannung von 2—3 Atmosphären eintretend, dient zugleich zur Erhaltung der normalen Temperatur von 46 bis 50^0 und zur innigen Mischung der Gase; er strömt aus Bleiröhren von $2\frac{1}{2}$ bis 3 Fuß Länge, welche durch die Decke einmünden, am Ende geschlossen sind, und 1 Zoll vom Ende Ausströmungsöffnungen von 3^{mm} Durchmesser haben. Der verdichtete Dampf mit der bereits gebildeten Säure fällt in der Kammer als Staubregen nieder. Die am Boden angesammelte Säure muß ein spec. Gew. von 1,52 bis 1,56 (entsprechend einem Gehalte von 62 bis 65 Procent Säure) erlangt haben; bei größerer Concentration absorbirt sie Stickoxyd, bei einem spec. Gewicht unter 1,39 (50 Procent Säure) dagegen absorbirt sie schweflige Säure. Um die Schwefelsäure vollständig von salpetriger Säure zu befreien und zu gleicher Zeit den Verlust der letzteren möglichst zu vermeiden, hat Glover eine Vorrichtung eingeführt (Glover's Thurm) in welcher die concentrirte Säure in möglichst innige Berührung mit den frisch aus dem Ofen kommenden Gasen kommt. Eine ausführlichere Beschreibung des ganzen Fabrikationsverfahrens würde hier zu weit führen und ist in technischen Werken nachzusehen. Die in den Kammern gebildete, ungefähr 50 Procent Schwefelsäure-Anhydrid enthaltende Säure ist für manche Verwendungszwecke concentrirt genug, was besonders von ihrer Anwendung zur Aufschließung von Phosphaten (worüber weiter unten) gilt. Die weitere Concentration dieser Kammersäure geschieht in Bleipfannen, bis sie das spec. Gewicht von 1,72 erreicht hat. Weiter kann aber die Concentration in diesen nicht fortgesetzt werden, da von concentrirter Säure das Blei zu stark angegriffen wird. Aus diesem Grunde geschieht die Vollendung der Concentration bis zu dem Grade, womit die Säure gewöhnlich in den Handel kommt (1,83 spec. Gewicht = 92 Procent SO_4H_2) durch Destillation aus Platinretorten. Das aus

der Retorte Ueberdestillirende besteht zuerst aus Wasser mit nur wenig Säure; ist das spec. Gewicht des Destillats auf 1,45 gestiegen, so hat der Rückstand in der Retorte den verlangten Concentrationsgrad von 1,83 spec. Gewicht. Um die concentrirteste Säure zu haben, würde die Destillation fortgesetzt werden müssen, bis der Siedepunkt auf 326° gestiegen ist. Die bei der Destillation übergegangene Säure ist frei von den nicht flüchtigen Verunreinigungen der rohen Säure; durch vorherige Behandlung der letztern mit geeigneten Zerstörungsmitteln kann sie von flüchtigen Verunreinigungen, so namentlich durch etwas schwefelsaures Ammon, welches die Untersalpetersäure zerstört, von dieser, durch Schwefelwasserstoff von Arsenik befreit werden.

Von den genannten Verunreinigungen der käuflichen Schwefelsäure rührt die Untersalpetersäure begreiflicher Weise von dem Fabrikationsmaterial her; sie giebt Veranlassung, daß die mittelst solcher Schwefelsäure bereitete Salzsäure chlorhaltig wird, und kann auch in anderen Beziehungen nachtheilig wirken. Arsenige Säure kommt in die Schwefelsäure von der Verwendung arsenikhaltigen Schwefels oder arsenikhaltiger Kiese; eine damit verunreinigte Säure macht viele andere mittelst derselben dargestellte Präparate arsenikhaltig, so namentlich Salzsäure, Phosphorsäure und den aus dieser dargestellten Phosphor, Weinsäure, Wasserstoffgas ꝛc. Schwefelsaures Blei stammt aus den Bleikammern und Bleipfannen; da es in verdünnter Säure minder löslich ist, als in concentrirter, so giebt es sich zu erkennen durch weiße Trübung, welche nach dem Vermischen der Schwefelsäure mit etwa 3 Theilen Wasser eintritt.

§. 113. Schwefelsäure-Anhydrid, SO_3. Man kann das Anhydrit der Schwefelsäure direct aus trockenem Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoffgas erhalten, indem das Gasgemenge über schwach glühenden Platinschwamm geleitet wird, ebenso durch Erhitzen einzelner wasserfreier schwefelsaurer Salze, sowie durch Destillation von Schwefelsäure mit Phosphorsäure-Anhydrid. Das gewöhnliche und bequemere Verfahren beruht darauf, daß man rauchende Schwefelsäure in einer Retorte mit stark (durch Umgebung mit Eis) gekühlter Vorlage vorsichtig, d. h. bis zu einer Temperatur, wobei sich noch keine Schwefelsäure verflüchtigt, erwärmt. Das Anhydrid verdichtet sich an den Wandungen der Vorlage zu einer weißen, asbestartig aussehenden Krystallmasse. Der Proceß findet seine Erklärung darin, daß das Nordhäuser Vitriolöl als eine Auflösung von Schwefelsäure-Anhydrid in Schwefelsäure angesehen werden kann, woraus sich jenes wegen seines niedern Siedepunktes schon bei gelindem Erwärmen verflüchtigt.

Das Schwefelsäure-Anhydrid erscheint als weiße, aus zarten sternförmig oder asbestartig gruppirten Nadeln bestehende Krystallmasse, welche sich zwischen den Fingern kneten läßt; sein spec. Gewicht beträgt bei 20° = 1,97. Es scheint in zwei Modificationen von verschiedener Schmelztemperatur und Feuchtigkeit aufzutreten. Unmittelbar nach dem Erstarren schmilzt es schon bei 18°; aber einige Zeit nach dem Erstarren zeigt sich die Schmelztemperatur auf 100° erhöht, wobei es sich zugleich

verflüchtigt und in die erste Modification übergeht. In geschmolzenem Zustande ist es eine farblose (gewöhnlich jedoch durch Gegenwart verkohlter organischer Substanzen dunkel gefärbte) Flüssigkeit und leichtflüssiger als Schwefelsäure; es siedet bei 46° und giebt einen farblosen Dampf. In ganz trocknem Schwefelkohlenstoff löst sich das Schwefelsäure-Anhydrid zu einer farblosen Flüssigkeit. An der Luft bildet es, da sein Dampf durch Verdichtung von Wasserdampf zu Partikelchen nichtflüchtiger Schwefelsäure wird, dicke weiße Nebel. So lange das Anhydrid noch kein Wasser angezogen hat, röthet es nicht Lackmus, und greift auch andere organische Stoffe nicht an; vermöge seiner großen Affinität zum Wasser aber entzieht es dieses sehr begierig allen Körpern seiner Umgebung und wirkt dann um so heftiger auf dieselben, z. B. die Oberhaut der Finger, zwischen denen man es knetete, oder Lackmuspapier, womit es in Berührung war. Die Wärme, welche beim Zusammentreten von Schwefelsäure-Anhydrid mit Wasser frei wird, ist sehr beträchtlich; beim Zusammenbringen von 1 Gramm Anhydrid mit überschüssigem Wasser werden 420 Wärmeeinheiten frei. Hieraus erklärt es sich, daß Schwefelsäure-Anhydrid, in Wasser gebracht, zischt, wie glühendes Metall. Von erhitztem Aetzkalk, ebenso Aetzbaryt, wird der Dampf des Anhydrids begierig absorbirt, indem unter einer bis zum starken Leuchten gesteigerten Wärmeentwickelung die schwefelsauren Salze dieser Erden entstehen. Phosphor verbrennt in dem Dampfe des Schwefelsäure-Anhydrids, indem er sich mit dem Sauerstoff desselben verbindet und Schwefel abscheidet. Der Dampf zerfällt beim Durchleiten durch eine glühende Röhre in Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoff. Mit Schwefel giebt das Anhydrid eine braune, eine grüne oder eine blaue Verbindung je nach dem Mengenverhältniß; diese Verbindungen zersetzen sich mit Wasser in Schwefelsäure, Schwefligsäure-Anhydrid und Schwefel. Mit Jod giebt es gleichfalls eine Verbindung; dieselbe ist bei Anwendung von 1 Theil Jod auf 10 Theile Anhydrid schön grün gefärbt und krystallinisch.

§. 114. Was die eigentliche Schwefelsäure, also die Verbindung $SO_4 H_2$, betrifft, so ist zu bemerken, daß die englische Schwefelsäure des Handels nicht die volle Concentration derselben hat, sondern (bei 1,83 spec. Gew.) nur etwa 92 Procent oder noch weniger derselben enthält. Durch Einkochen läßt diese sich so concentriren, daß sie nur noch 1,5 Procent Wasser enthält. Wird diese Säure auf 0° abgekühlt, so scheidet sich die Verbindung $SO_4 H_2$ in großen prismatischen Krystallen ab, welche man durch Abtropfen der Mutterlauge und wiederholtes Schmelzen und Erstarren rein erhält; diese Krystalle schmelzen erst bei 10,5, sind aber sehr geneigt, noch unter dieser Temperatur flüssig zu bleiben; beim Erhitzen in einer Retorte giebt diese Säure etwa 3 Procent Anhydrid und destillirt dann bei 330° mit 1,5 Procent Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur raucht die Säure nicht an der Luft, aber schon bei 30 bis 40° zeigen sich Nebel. Das spec. Gew. dieser Säure ist bei 0° = 1,854, bei 12° = 1,842. — Wird die gewöhnliche käufliche englische Schwefelsäure (die ungefähr 90 Procent der eigentlichen Säure enthält) mit etwas Wasser versetzt und auf 0° abgekühlt, so scheiden sich große, farb-

lose, rhombische Prismen von der Zusammensetzung $SO_4 H_2 + H_2 O$ ab, die bei 8°,5 schmelzen, beim Erhitzen Wasser abgeben und in die Säure mit 1,5 Procent Wasser übergehen. — Aus der Nordhäuser Schwefelsäure scheiden sich beim Erkalten Krystalle von der Zusammensetzung $S_2 O_7 H_2$ ab (Pyroschwefelsäure); diese schmelzen bei 35° und zerfallen beim Erwärmen in Schwefelsäure und Schwefelsäure-Anhydrid. —

Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser findet stets eine ziemlich bedeutende Wärmeentwickelung statt; diese beträgt z. B. beim Vermischen von 1 Gramm Säure mit überschüssigem Wasser = 149,5 Wärmeeinheiten. 1 Theil Wasser und 4 Theile Schwefelsäure von 0° gemischt zeigen eine Erwärmung auf 100°. Mengt man dagegen dieses Gemisch, nachdem es wieder auf 0° erkaltet ist, mit noch dreimal soviel Schnee, so erkaltet es auf — 20 bis — 25°.

Wer veranlaßt ist, Schwefelsäure mit Wasser zu mischen, darf dabei die nöthigen Vorsichtsmaßregeln nicht versäumen, um sich vor dem durch die Erhitzung des Gemisches leicht stattfindenden Umherspritzen oder dem Zerbrechen von Glasgefäßen, in denen die Mischung eben vorgenommen, zu schützen. Gießt man Wasser in die Schwefelsäure, so ist ein starkes Umherspritzen fast unvermeidlich; man wird, wenn Gemische von Schwefelsäure mit Wasser zu bereiten sind, erstere als dünnen Strahl in das stark umgerührte Wasser fließen lassen.

Der Siedepunkt der wässerigen Schwefelsäure ist abhängig von ihrem Gehalte an Säure. Während die concentrirte Schwefelsäure bei 326° siedet, ist der Siedepunkt einer Säure von 1,833 spec. Gewicht schon auf 268° erniedrigt, bei 1,801 spec. Gew. = 240°, bei 1,699 spec. Gew. = 190°, bei 1,408 spec. Gew. = 127°, bei 1,2 spec. Gew. = 107°, bei 1,1 spec. Gew. = 103°.

Das Verhältniß des spec. Gewichts zur Concentration der wässerigen Schwefelsäure ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Tabelle
über das specifische Gewicht der wässerigen Schwefelsäure bei 15° C.

Spec. Gew.	Gewichtsprocente		Spec. Gew.	Gewichtsprocente		Spec. Gew.	Gewichtsprocente	
	$SO_4 H_2$	SO_3		$SO_4 H_2$	SO_3		$SO_4 H_2$	SO_3
1,8426	100	81,63	1,816	89	72,65	1,710	78	63,67
1,842	99	80,81	1,809	88	71,83	1,698	77	62,85
1,8406	98	80,00	1,802	87	71,02	1,686	76	62,04
1,840	97	79,18	1,794	86	70,10	1,675	75	61,22
1,8384	96	78,36	1,786	85	69,38	1,663	74	60,40
1,8376	95	77,55	1,777	84	68,57	1,651	73	59,59
1,8356	94	76,73	1,767	83	67,75	1,639	72	58,77
1,834	93	75,91	1,756	82	66,94	1,627	71	57,95
1,831	92	75,10	1,745	81	66,12	1,615	70	57,14
1,827	91	74,28	1,734	80	65,30	1,604	69	56,32
1,822	90	73,47	1,722	79	64,48	1,592	68	55,59

Spec. Gew.	Gewichtsprocente		Spec. Gew.	Gewichtsprocente		Spec. Gew.	Gewichtsprocente	
	SO_4H_2	SO_3		SO_4H_2	SO_3		SO_4H_2	SO_3
1,580	67	54,69	1,342	44	35,82	1,1516	21	17,14
1,568	66	53,78	1,333	43	35,10	1,144	20	16,32
1,557	65	53,05	1,324	42	34,28	1,136	19	15,51
1,545	64	52,24	1,315	41	33,47	1,129	18	14,69
1,534	63	51,42	1,306	40	32,65	1,121	17	13,87
1,523	62	50,61	1,2976	39	31,83	1,1136	16	13,06
1,512	61	49,79	1,289	38	31,02	1,106	15	12,24
1,501	60	48,98	1,281	37	30,20	1,098	14	11,42
1,490	59	48,16	1,272	36	29,38	1,091	13	10,61
1,480	58	47,34	1,264	35	28,57	1,083	12	9,79
1,469	57	46,53	1,256	34	27,75	1,0756	11	8,98
1,4586	56	45,71	1,2476	33	26,94	1,068	10	8,16
1,448	55	44,89	1,239	32	26,12	1,061	9	7,34
1,438	54	44,07	1,231	31	25,30	1,0536	8	6,53
1,428	53	43,26	1,223	30	24,49	1,0464	7	5,71
1,418	52	42,45	1,215	29	23,67	1,039	6	4,89
1,408	51	41,63	1,2066	28	22,85	1,032	5	4,08
1,398	50	40,81	1,198	27	22,03	1,0265	4	3,26
1,3886	49	40,00	1,190	26	21,22	1,019	3	2,445
1,379	48	39,18	1,182	25	20,40	1,013	2	1,63
1,370	47	38,36	1,174	24	19,58	1,0064	1	0,816
1,361	46	37,55	1,167	23	18,77			
1,351	45	36,73	1,159	22	17,95			

Der Gebrauch dieser (von Bineau entworfenen) Tabelle empfiehlt sich, um mittelst des (aräometrisch leicht zu bestimmenden) specifischen Gewichtes den Concentrationsgrad einer Schwefelsäure zu finden. Wenn es sich darum handelt, eine Säure von gegebener Concentration auf einen bestimmten Grad zu verdünnen, so berechnen sich die dazu erforderlichen Wassermengen analog der bei der Salpetersäure gegebenen Anleitung.

§. 115. Der chemische Charakter der Schwefelsäure ist nach verschiedenen Richtungen hin ein so hervorragender, daß sie sowohl für wissenschaftlich chemische Forschungen, wie für das technische Gebiet in weitester Ausdehnung sich eine große Bedeutung erworben, und namentlich auch der Landwirthschaft dienstbar gemacht hat. Unter ihren Eigenschaften kommen hauptsächlich in Betracht: die große Begierde Wasser anzuziehen und mit Basen Salze zu bilden, in welcher letzteren Beziehung sie alle übrigen wässerigen Säuren übertrifft, so daß sie als die stärkste unter denselben gelten kann. Bemerkenswerth ist ferner die zersetzende Kraft, welche sie auch noch in anderem Sinne, als demjenigen ihres stark sauren Charakters auf viele, besonders organische Stoffe, ausübt, wobei sie sich nicht selten mit jenen und ihren Zersetzungsprodukten zu neuen Verbindungen combinirt, auch wohl selbst eine Zersetzung erleidet. Die Neigung der Schwefelsäure, Wasser anzuziehen, macht sie zu einem oft

benutzten Hülfsmittel, Gase zu trocknen, und durch fortgesetzte Bindung des in einem abgeschlossenen Raume sich bildenden Wasserdampfes die Verdampfung von Wasser aus wässerigen Lösungen in einem solchen, sei es nun lufthaltigen oder zum Zwecke beschleunigter Verdampfung luftleer gemachten, Raume zu ermöglichen, ebenso um pulverförmige und andere hygroscopische Körper vor Anziehung von Feuchtigkeit zu schützen, indem man sie in einem Gefäße aufbewahrt, worin sich Schwefelsäure befindet. Daß für solche Verwendungen die Schwefelsäure sich um so wirksamer erweist, je concentrirter sie ist, ist selbstverständlich, es darf nur nicht die rauchende Säure angewandt werden, da das von dieser abdunstende Anhydrid das zu trocknende Gas verunreinigen resp. die in den zu trocknenden Raum gebrachten Stoffe chemisch afficiren würde. Die käufliche englische Schwefelsäure ist für die meisten Zwecke hinreichend concentrirt, und erweist sich auch selbst, nachdem sie etwas Wasser angezogen hat, noch wirksam genug.

Die Anwendung der Schwefelsäure in der chemischen Technik ist eine sehr ausgedehnte und wird durch den verhältnißmäßig niedern Preis sehr begünstigt. Sie dient z. B. zur Darstellung der Phosphorsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure, indem sie diese aus ihren Verbindungen abscheidet; auch können die bei diesen Zersetzungen gebildeten schwefelsauren Salze das nächste eigentliche Ziel der Fabrikation sein, z. B. wenn aus Kochsalz und Schwefelsäure schwefelsaures Natrium dargestellt wird, welches als Material zu weiteren ausgedehnten Fabrikationen (Soda und was hieran sich weiter anschließt) dient, so daß die Schwefelsäurefabrikation als einer der wichtigsten Ausgangspunkte für das weite Bereich chemischer Technik und Industrie erscheint.

In der Wirkung zur Abscheidung anderer Säuren wird, sofern diese bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur flüchtig sind, die Schwefelsäure durch ihren relativ höheren Siedepunkt, bei anderen durch die Unlöslichkeit der Verbindung, welche sie mit der betreffenden Basis bildet, unterstützt; letzteres kommt z. B. bei der Darstellung der Phosphorsäure aus dem phosphorsauren Calcium, ebenso der Weinsäure, der Citronensäure ꝛc. aus deren Calciumsalzen in Betracht. Bei höheren mehr oder minder jenseits ihres Siedepunktes liegenden Temperaturen muß sie umgekehrt hitzebeständigen Säuren, z. B. der Phosphorsäure und der Borsäure, weichen. Selbst noch in sehr verdünntem Zustande zeigt die Schwefelsäure sauren Geschmack und färbt Lackmuspapier roth.

§. 116. Wie sich schon aus der Zusammensetzung der Schwefelsäure ergiebt, ist sie eine zweibasische Säure, kann also saure und neutrale Salzen bilden. Außer diesen Salzen bildet sie auch manche basische, von denen sich besonders die Eisensalze vor den neutralen und sauren durch Unlöslichkeit auszeichnen. — Unter den neutralen Salzen der Schwefelsäure ist besonders das Baryumsalz durch einen an Unlöslichkeit grenzenden Grad von Schwerlöslichkeit ausgezeichnet, weshalb seine Darstellung als das vorzüglichste Mittel zur Erkennung und quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure benutzt wird. Dem schwefelsauren Baryum kommt in der Schwerlöslichkeit am nächsten das schwefelsaure Blei; beiden

steht das Strontiumsalz und noch mehr das Calciumsalz in dieser Beziehung nach. Die Salze der Schwefelsäure mit den stärksten Basen vertragen die höchsten Hitzegrade, ohne sich zu zersetzen; von der Zersetzung anderer Salze sind bereits in dem Capitel von der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure Beispiele angeführt. Beim Glühen mit Kohle zersetzen sich sämmtliche schwefelsaure Salze, so daß entweder ein Schwefelmetall zurückbleibt, oder Schwefligsäure-Anhydrid und Metalloxyd gebildet werden. In Berührung mit faulenden organischen Stoffgemischen geht eine ähnliche Zersetzung vor sich; dieselbe gehört zu den häufig vorkommenden und daher unser Interesse vielfach in Anspruch nehmenden Naturprocessen.

Die Zersetzbarkeit der Schwefelsäure unter dem Einfluß höherer Temperatur in Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoff wird sehr gesteigert durch Gegenwart oxydirbarer Substanzen, welche dabei oxydirt werden; das Oxydationsprodukt ist dabei häufig ein schwefelsaures Salz; z. B. beim Behandeln von Kupfer oder Quecksilber mit englischer Schwefelsäure entstehen die schwefelsauren Salze dieser Metalle unter Bildung von Schwefligsäure-Anhydrid. Unter Umständen kann sich die Reducirung der Schwefelsäure durch oxydirbare Körper bis zur Abscheidung freien Schwefels oder bis zur Bildung von Schwefelwasserstoff ausdehnen; letzteres ist z. B. der Fall, wenn bei der gewöhnlichen Wasserstoffdarstellung die Schwefelsäure unverdünnt zum Zink kommt; die Bildung von Schwefelwasserstoff ist um so reichlicher, je heißer das Gemisch. Kohle mit Schwefelsäure erhitzt, giebt Schwefligsäure-Anhydrid und Kohlensäure. In gleicher Weise erklärt sich das Auftreten von Schwefligsäure-Anhydrid beim Erwärmen organischer Körper mit Schwefelsäure.

Einige Stoffe lösen sich in starker Schwefelsäure, ohne daß eine weitere gegenseitige chemische Einwirkung dabei stattzufinden scheint, denn die aufgelöste Substanz schlägt sich beim Verdünnen des Gemisches mit Wasser unverändert nieder. Es verhalten sich so manche organische Körper, unter den Elementen das Selen.

Von den zahlreichen Beispielen der zersetzenden Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Körper sei hier nur auf die Bildung des Aethers aus Alkohol und auf die rasche Zerstörung, welche lebende Pflanzen- und Thierkörper durch concentrirte Schwefelsäure erleiden, hingewiesen.

Unter den Verbindungen der Schwefelsäure ist hier noch die krystallinische Substanz zu erwähnen, welche sich bei fehlerhaftem Verfahren in der Schwefelsäurefabrikation, nämlich bei unzureichendem Einströmen von Wasserdampf in die Bleikammern bildet, und daher seit längerer Zeit unter dem Namen Bleikammerkrystalle bekannt ist. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung $NO\,H_2 + SO_3$. Das Schwefelsäure-Anhydrid absorbirt die Untersalpetersäure unter Bildung einer öligen Flüssigkeit $NO_2 + SO_3$, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt, in der Wärme Sauerstoff und Untersalpetersäure entwickelt und dabei in eine weiße krystallinische Masse übergeht von der Zusammensetzung

$N_2O_3 + 2SO_3$. In Berührung mit Wasser zersetzen sich alle diese Verbindungen.

§. 117. Das landwirthschaftliche Interesse der Schwefelsäure knüpft sich theils an die schon beim Schwefel angedeuteten allgemeinen Beziehungen derselben zur pflanzlichen und thierischen Ernährung, theils an die Verwendung der freien Säure und mehrerer Salze derselben zur Erzielung agronomisch wichtiger Resultate, bei denen es sich nicht sowohl darum handelt, daß Schwefelsäure oder Schwefel als Material zur organischen Stoffbildung und Metamorphose verwerthet werden soll, als vielmehr um Bildung und Aufschließung anderer diesem Zwecke dienender Stoffe.

Die größten Dienste leistet jedenfalls die Schwefelsäure der Landwirthschaft, als sie es ermöglicht, die in der Natur in unlöslichen Verbindungen vorkommende Phosphorsäure in eine leicht lösliche Form überzuführen. Hiervon, sowie von der Anwendung der Schwefelsäure zur Bindung von Ammoniak, wird später die Rede sein.

Die schweflige Säure.

SO_3H_2.

§. 118. Die schweflige Säure von der angegebenen Zusammensetzung ist im freien Zustande nicht bekannt, da sie sich im Momente des Freiwerdens augenblicklich in ihr Anhydrid (SO_2) und Wasser spaltet. Das Schwefligsäure-Anhydrid dagegen (gewöhnlich als schweflige Säure bezeichnet) ist als Verbrennungsprodukt des Schwefels schon so lange bekannt, als man letzteren kennt. Die Dämpfe des brennenden Schwefels wurden schon im Alterthume als Desinficirungs- und Bleichmittel benutzt. Die Verschiedenheit dieser Säure von der Schwefelsäure, als eine in der Mitte zwischen Schwefel und Schwefelsäure stehende Substanz, erkannte zuerst Stahl, und wies, ebenso wie später Scheele, ihre besonderen sauren Eigenschaften nach.

In der Natur kommt das Schwefligsäure-Anhydrid hauptsächlich als Exhalationsprodukt mancher Vulkane vor. Aus dieser Quelle oder von metallurgischen und andern technischen Processen herrührend, kann es sich schon darum nicht dauernd als Bestandtheil der atmosphärischen Luft erhalten, weil es mit den atmosphärischen Niederschlägen nieder gerissen wird, und außerdem der allmäligen Oxydation zu Schwefelsäure unterliegt.

Schwefel, sowohl in atmosphärischer Luft wie in reinem Sauerstoff verbrannt, giebt Schwefligsäure-Anhydrid; dasselbe bildet sich auch beim Erhitzen von Schwefelmetallen an der Luft (z. B. dem Rösten der Kiese), ebenso beim Erhitzen von Schwefel mit vielen Metalloxyden. Bei der Schwefelsäure ist schon erwähnt, daß dieselbe sich bei hoher Temperatur in Sauerstoff und Schwefligsäure-Anhydrid zersetzt, und daß sie mit Kohle und verschiedenen Metallen erhitzt, zu dieser Verbindung

reducirt wird. Endlich bildet sich das Schwefligsäure-Anhydrid noch als Zersetzungsprodukt der übrigen Oxyde des Schwefels.

Die Darstellung des Schwefligsäure-Anhydrids geschieht am vortheilhaftesten, indem Schwefelsäure in einem Glaskolben mit metallischem Quecksilber oder zerkleinertem Kupfer erhitzt wird; zwischen dem Kolben und dem Entbindungsrohre befinden sich Zwecks Bindung der verdampften und mit übergerissenen Schwefelsäure ein mit grobgepulvertem schwefelsaurem Kalium gefülltes U-rohr, und an dieses sich anschließend zur Trocknung des Gases ein Chlorcalciumrohr. Es resultiren schwefelsaures Metall, Schwefligsäure-Anhydrid und Wasser. Bei Anwendung von Kupfer bildet sich neben dem schwefelsauren Kupfer immer etwas Schwefelkupfer. Auch durch Erhitzen von Kupferoxyd oder Braunstein mit Schwefelsäure läßt sich Schwefligsäure-Anhydrid darstellen. Aehnlich der zur Schwefelsäurefabrikation dienenden Darstellung des Schwefligsäure-Anhydrids, nämlich einfach durch Verbrennung von Schwefel, geschieht dieselbe auch zu manchen andern technischen Zwecken, namentlich zum Bleichen gröberer Gegenstände (Korbwaaren, Strohgeflechte 2c.), indem man dieselben angefeuchtet in geschlossenen Räumen, worin Schwefel verbrannt ist, hinreichend lange aufgestellt läßt. Zur Bereitung einer wässerigen Lösung von Schwefligsäure-Anhydrid, u. a. auch des zum Bleichen von Wolle, Seide 2c. bestimmten, ebenso zur Darstellung schwefligsaurer Salze benutzt man vorzugsweise das durch seine Leichtausführbarkeit sich empfehlende Verfahren der Erhitzung von Schwefelsäure mit grobem Kohlenpulver; die hierbei zugleich sich bildende Kohlensäure (auch etwas Kohlenoxyd und kleine Mengen Kohlenwasserstoff) beeinträchtigen nicht den Effekt.

Eigenschaften. Unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ist das Schwefligsäure-Anhydrid ein farbloses Gas von dem bekannten stechenden Geruche, den brennender Schwefel verbreitet. Bei reichlicher Einathmung reagirt es heftig auf die Respirationsorgane, und kann selbst tödtlich wirken. Auch Pflanzen sind gegen das Gas sehr empfindlich; weshalb die Vegetation in der Nähe von Hüttenwerken und andern technischen Anstalten, in deren Umgebung die Luft damit geschwängert ist, kränkelt oder ganz zerstört wird. Brennende Körper verlöschen in Schwefligsäuregas, und selbst in atmosphärischer Luft, welcher eine größere Menge desselben beigemischt ist; es kann daher unter Umständen ein sehr wirksames Mittel sein, Feuersbrünste innerhalb eines beschränkten Raumes, z. B. in einem Schornstein, auf dessen Herd man Schwefel verbrennt, zu löschen. Das spec. Gewicht des Gases beträgt 2,24. Der Wärmeausdehnungscoëfficient desselben ist zwischen 0^0 und $100^0 = 0{,}385$, also wie überhaupt bei coërcirbaren Gasen größer als derjenige der atmosphärischen Luft, welcher $= 0{,}366$ ist. Unter dem gewöhnlichen Luftdruck verdichtet sich das Schwefligsäure-Anhydrid bei -18^0 zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit von 1,49 spec. Gew., welche man sich daher leicht verschaffen kann, indem man das trockene Gas durch ein mittelst eines Kältegemisches auf -20^0 abgekühltes U-rohr hindurchgehen läßt. Die Spannkraft des Dampfes der

flüssigen Säure beträgt bei 0° schon ungefähr 2 Atmosphären, bei + 10° über 3, bei + 20° über 6 Atmosphären, so daß man also bei der letzteren Temperatur das Gas auf $^1/_6$ seines Volumens comprimiren müßte, um es in tropfbaren Zustand zu versetzen. Entsprechend dieser Spannkraft ist die Verdunstung, welche die flüssige Säure an der Luft erleidet, beschleunigt, und die Wärmebindung dabei eine so reichliche, daß man dadurch leicht eine Temperaturerniedrigung von + 10° auf — 57°, oder, wenn die Verdampfung im luftverdünnten Raume vor sich geht, bis zu der Temperatur von — 76°, wobei der Rest der Flüssigkeit krystallinisch erstarrt, bewirken kann.

In Wasser ist das Gas reichlich löslich; ein Volumen luftfreies Wasser von 0° löst beinahe 80 Vol., bei 10° 56,6, bei 20° 39,4 Vol. Die concentrirteste, bei 15° dargestellte Lösung enthält 9,54 Procent Anhydrid und hat ein spec. Gew. von 1,046; bei einem Gehalte von 4,77 Proc. ist das spec. Gewicht 1,02 und bei 1,09 Proc. ist es 1,009. In Alkohol ist das Gas ungefähr viermal so reichlich löslich, als in Wasser. Die wässerige Lösung riecht wie das Gas, schmeckt säuerlich, und röthet Lackmus; sie dunstet das Gas an der Luft allmälig ab, viel rascher entweicht dasselbe beim Erwärmen, es bedarf jedoch eines länger anhaltenden Kochens, um alle Säure aus dem Wasser auszutreiben. Bei Luftzutritt und bei langsamer Verdunstung oxydirt sich das Anhydrid auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs allmälig zu Schwefelsäure. Läßt man eine gesättigte wässerige Lösung längere Zeit der Temperatur von 0° ausgesetzt, so scheidet sich ein blättrig krystallinisches, bei 4° schmelzendes Hydrat ab, dessen Zusammensetzung durch die Formel $SO_2 + 15\, H_2O$ ($= SO_3H_2 + 14\, H_2O$) ausgedrückt wird.

§. 119. Das Schwefligsäure-Anhydrid erleidet selbst in hoher Temperatur, wenn es für sich erhitzt wird, keine Zersetzung, wohl aber in Berührung mit Stoffen, welche geeignet sind, ihm den Sauerstoff zu entziehen, wobei Schwefel abgeschieden wird; leitet man z. B. das Gas mit Wasserstoff gemischt durch ein glühendes Rohr, so treten Schwefel und Wasser auf.

Das Verhalten der schwefligen Säure gegen Sauerstoff ist nicht nur in Bezug auf die bereits besprochene Bildung von Schwefelsäure, sondern auch nach andern Rücksichten beachtenswerth. Sie dient durch ihre Geneigtheit, leicht reducirbaren Verbindungen in wässeriger Lösung Sauerstoff zu entziehen, als ein sehr kräftiges und namentlich für analytische Zwecke höchst nutzbares Reductionsmittel. Beispiele solcher durch sie bewirkten, theils vollständigen, theils nur theilweisen Desoxydation sind zahlreich: aus der Jodsäure scheidet sie Jod ab, aus seleniger Säure Selen, Kupferoxyd oxydirt sie zu Kupferoxydul, Eisenoxyd zu Eisenoxydul, Arseniksäure zu arseniger Säure, Salpetersäure zu Stickstoffoxyd; Gold, Silber, Quecksilber schlägt sie aus der Auflösung der Salze dieser Metalle regulinisch nieder; aus einer Auflösung von Zinnchlorür in Salzsäue fällt sie allmälig braunes Schwefelzinn. Zink, Zinn und Eisen entiehen der schwefligen Säure in wässeriger Lösung einen Theil des Sauerstoffs, so daß, indem das Metall ohne Gasentwickelung sich in

der Flüssigkeit löst, diese nach einiger Zeit neben schwefligsaurem Metall unterschwefligsaures enthält. Ein Gemenge von trocknem Chlorgas und Schwefligsäure-Anhydrid, intensiverem Sonnenlichte längere Zeit ausgesetzt, verwandelt sich in Sulfurylchlorid (Chlorschwefelsäure) $SO_2 Cl_2$. Beide Gase, in feuchtem Zustande auf einander wirkend, geben, indem Wasser zersetzt wird, Chlorwasserstoff und Schwefelsäure. Durch ihr Verhalten zu Bleisuperoxyd, welches mit der schwefligen Säure schwefelsaures Blei bildet, eignet sich das Bleisuperoxyd als Mittel, aus Gasgemischen schweflige Säure zu entfernen.

Die schweflige Säure ist eine zweibasische Säure und bildet neutrale, saure und basische Salze. Aus ihren Salzen wird sie durch die meisten andern Säuren als Anhydrid ausgeschieden.

§. 120. Unter den Wirkungen der schwefligen Säure auf organische Stoffe ist von großer praktischer Wichtigkeit diejenige, welche sie auf Farbstoffe ausübt; viele derselben verwandelt sie in ungefärbte Verbindungen, und dient dadurch als ein wirksames **Bleichmittel**; dasselbe findet besonders auf Seide und Wolle, auf Schwämme, überhaupt diejenigen Stoffe, welche durch Chlor zu stark angegriffen werden, Anwendung. Zum Bleichen von Leinen und Baumwolle eignet sich die schweflige Säure schon darum nicht, weil bei der länger dauernden Einwirkung, welche nöthig ist, die Pflanzenfaser durch die sich bildende Schwefelsäure zerstört werden würde; es beschränkt sich daher ihre Anwendung auf derbere Pflanzentheile, wie Korb- und Strohgeflechte, bei denen die Zerstörung der oberen Zellschichten bedeutungslos ist, oder auf das jeder Hausfrau bekannte Entfernen von Fruchtsaftflecken aus Weißzeug durch Schwefeln, da hier der Effekt so rasch erzielt ist, daß das Zeug bei sofort darauf erfolgender Auswaschung nicht benachtheiligt wird. Die chemische Wirkung der schwefligen Säure auf den durch sie zerstörten Farbstoff erklärt sich entweder aus einer Desoxydation, welche er dabei erleidet, oder aus der Entstehung einer farblosen Verbindung von schwefliger Säure mit dem Farbstoff; eine solche bildet sich u. a. wahrscheinlich beim Bleichen einer Rose, da diese, nachdem der Farbestoff der Petala durch Einwirkung schwefliger Säure verschwunden ist, nach dem Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure ihre vorherige Färbung wiederbekommt. Auch mag in einzelnen Fällen der Effekt auf der Oxydationswirkung ozonischen Sauerstoffs beruhen; denn **Schönbein** hat nachgewiesen, daß atmosphärischer Sauerstoff mit wässeriger schwefliger Säure oder schwefligsaurem Alkali in Berührung unter Mitwirkung des Lichtes stark ozonisirt wird.

Als **analytisches Hülfsmittel** findet die schweflige Säure Anwendung u. a. bei agronomischen Untersuchungen, um in Lösungen, welche Eisenoxyd enthalten, dasselbe zu Oxydul zu reduciren, und dadurch gewisse Trennungen vorzubereiten. Zu vielseitiger Verwerthung bei volumetrischen Bestimmungen eignet sie sich ferner, indem man mittelst einer Lösung derselben von genau festgestelltem Gehalte die Menge von Jod ermittelt, welche durch den quantitativ zu bestimmenden Stoff nach Maßgabe seines Aequivalentverhältnisses zum Jod ausgeschieden ist.

Für eigentlich landwirthschaftliche Zwecke hat die schweflige Säure keine direkte Bedeutung. In wie weit sie statt der Schwefelsäure zum Aufschließen phosphorsaurer Verbindungen anwendbar sei, verdient zum Gegenstande besonderer Versuche gemacht zu werden. Indirekte Beziehungen leiten sich her aus ihrer Verwendung bei einzelnen landwirthschaftlich-technischen Gewerben: so namentlich zum Ausschwefeln der Gefäße, in denen Gährungsprocesse stattfinden und vor fehlerhaften Fermentationsvorgängen geschützt bleiben sollen; ebenso, wenn es sich um Conservirung vegetabilischer Produkte und um Verhinderung des Verwesungsprocesses handelt. Dahin gehört die so viel erörterte Frage, ob das Schwefeln des Hopfens geeignet sei, denselben so zu conserviren, daß er seinen vollen Werth für den Brauproceß bei geeigneter Anwendung behält. Auch ist hier die von Melsens empfohlene und im Großen zur Anwendung gebrachte Benutzung zweifach-schwefligsauren Calciums bei der Rübenzuckerfabrikation zu erwähnen.

Zum Vertreiben von Ungeziefer möchte schweflige Säure in Fällen, wo locale Application durch Hintreiben der Dämpfe verbrennenden Schwefels mittelst eines Blasebalgs in die Aufenthaltsorte der Thiere zulässig ist, den Vorzug vor andern, in sanitätspolizeilicher Rücksicht bedenklichen Mitteln, verdienen. Despretz hat es sogar zur Vertilgung von Wanzen bewährt gefunden: die zu reinigenden Zimmer werden bei geschlossenen Thüren und Fenstern in 24 Stunden zweimal mit schwefliger Säure ganz durchräuchert, und nachher durch Entwickelung von Ammoniakdämpfen aus Salmiak und Kalk die in die Wände, Mobilien etc. eingedrungene schweflige Säure wieder neutralisirt; es soll auf diese Weise zugleich die Brut des Ungeziefers getödtet werden.

Die Unterschwefelsäure (Dithionsäure).

$S_2 O_6 H_2$.

§. 121. Sie bildet sich, wie Welter 1819 zuerst beobachtete, durch Einwirkung von Mangansuperoxyd (Braunstein) auf wässerige schweflige Säure ($MnO_2 + 2 SO_2 = S_2 O_6 Mn$); der Vorgang ist jedoch nicht so einfach, da neben dem unterschwefelsauren Mangan auch schwefelsaures Mangan entsteht, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur und je gröber das Braunsteinpulver. Die erhaltene Lösung giebt, mit Baryt behandelt, aufgelöst bleibendes unterschwefelsaures Baryum, welches durch Filtration von dem gefällten Manganoxydul und dem schwefelsauren Baryum getrennt wird. Das unterschwefelsaure Baryum giebt das Material zur Darstellung der übrigen Salze (durch gegenseitige Zersetzung mit den betreffenden schwefelsauren Salzen) und der freien Säure. Die durch Schwefelsäure aus der Lösung des unterschwefelsauren Baryums frei gemachte Unterschwefelsäure läßt sich durch Eindampfen der Lösung unter der Glocke der Luftpumpe bis zum spec. Gewicht 1,347 concentriren. Bei dem Versuche, sie weiter zu concentriren, zersetzt sie sich

in Schwefelsäure und Schwefligsäure-Anhydrid, wie dies auch mit der verdünnten Säure beim Erwärmen geschieht. Die Salze zerfallen beim Erhitzen in schwefelsaures Salz und freies Schwefligsäure-Anhydrid.

Die unterschweflige Säure (dithionige Säure).

$S_2 O_3 H_2$.

§. 122. Diese 1813 von Gay-Lussac zuerst erkannte Säure ist nur in ihren Salzen bekannt; beim Versuch, sie daraus abzuscheiden, zerfällt sie in Schwefligsäure-Anhydrid, Schwefel und Wasser ($S_2 O_3 H_2 = SO_2$, S und $H_2 O$). Ihre Salze entstehen auf verschiedene Weise, am einfachsten stellt man sie dar durch Kochen einer concentrirten Lösung des betreffenden neutralen schwefligsauren Salzes mit Schwefel.

Von den Salzen dieser zweibasischen Säure sind die der Alkalien, sowie das Calcium- und Strontiumsalz in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Die Salze der Schwermetalle sind sehr zur Zersetzung disponirt, beständiger sind die Doppelverbindungen mit Alkali- und Schwermetallen. Versetzt man die Auflösung eines unterschwefligsauren Salzes mit einer stärkern Säure, so bleibt sie im ersten Momente klar, wird aber alsbald von ausgeschiedenem Schwefel milchig trübe und zugleich entwickelt sich Schwefligsäure-Anhydrid.

Aus der Eigenschaft der unterschwefligsauren Salze, besonders des Natriumsalzes, Chlorsilber und Jodsilber aufzulösen (die Lösung hat einen süßlichen Geschmack), beruht ihre höchst wichtig gewordene Anwendung in der Photographie. Von den übrigen technischen Anwendungen ist besonders diejenige zu erwähnen, welche das unterschwefligsaure Natrium als sogenanntes Antichlor findet, um aus den mit Chlor gebleichten Gegenständen das restirende Chlor vollständig hinwegzunehmen.

Die übrigen Oxyde des Schwefels.

§. 123. Sie haben bis jetzt nur ein rein wissenschaftliches Interesse und sind überhaupt im isolirten Zustande nicht darstellbar. Man kennt ihre Salze und die Säuren nur in verdünnten Lösungen; beim Versuch der Concentration zersetzen sie sich. Man kennt drei zweibasische Säuren:

Die Trithionsäure $S_3 O_6 H_2$. Das Kaliumsalz bildet sich beim gelinden Erwärmen einer wässerigen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kalium mit Schwefel, ebenso bei der Einwirkung von Schwefligsäure-Anhydrid auf eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalium.

Die Tetrathionsäure $S_4 O_6 H_2$. Wird unterschwefligsaures Baryum in möglichst wenig Wasser gelöst und nach und nach mit kleinen Portionen Jod versetzt, so bildet sich neben Jodbaryum das Baryumsalz dieser Säure.

Die Pentathionsäure $S_5O_6H_2$ entsteht unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel, wenn Schwefligsäure-Anhydrid und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser auf einander einwirken.

Der Schwefelwasserstoff.

H_2S.

§. 124. Obschon das häufige Vorkommen von Schwefelwasserstoff als Fäulniß- und Naturprodukt und der der Aufmerksamkeit sich aufdrängende Geruch voraussetzen läßt, daß man schon in den ältesten Zeiten das Ursächliche des Geruchs auf einen besonderen Stoff bezogen habe, so ist doch in der ältern chemischen Literatur nicht davon die Rede. In chemischen Abhandlungen des 17. Jahrhunderts ist mehrfach die schwärzende Einwirkung der aus den natürlichen Schwefelwässern entwickelten Luft auf Bleiweiß und Silber erwähnt. Um die Mitte des 18. Jahrhunderts wurde man zuerst auf die Brennbarkeit der bei Zersetzung der Schwefelleber durch Säuren entwickelten Luft aufmerksam, und Bovelli zeigte 1774 die Identität dieser Luft mit der aus Schwefelwässern entweichenden, erkannte auch, daß dieselbe von Wasser reichlich absorbirt werde. Bald darauf wurde sie von Scheele genauer untersucht, und ihre Zusammensetzung im Sinne der damals noch herrschenden Phlogiston-Theorie gedeutet, auch ihre Darstellung aus Schwefeleisen und wässerigen Säuren gelehrt. Berthollet studirte besonders das Verhalten gegen Metalloxyde, welches bereits zu analytischen Zwecken ausgebeutet war.

In der Natur kommen häufig Bedingungen vor, wodurch Schwefelwasserstoff gebildet wird, in seinen Eigenschaften aber, nämlich in der Disponirtheit, durch Sauerstoff, welcher den Wasserstoff oxydirt, zersetzt zu werden, liegt es begründet, daß er nicht als allgemeiner und constanter Bestandtheil der atmosphärischen Luft auftreten, auch in den mit der Luft in Berührung kommenden Wässern nicht bestehen kann. In Bezug auf die Bildung und das Vorkommen des Schwefelwasserstoffs ist im Allgemeinen zu unterscheiden zwischen den Verhältnissen, wo die wenigstens direkte Mitwirkung organischer Stoffe ausgeschlossen ist, und denen, wo sein Auftreten sich von der Zersetzung theils schwefelhaltiger, theils schwefelfreier, aber mit schwefelsauren Salzen vermischter organischer Körper herleitet; auch ist nach dieser Seite hin häufig der Ursprung zweifelhaft. Die erstere Art des Auftretens ist repräsentirt durch die Schwefelwasserstoff führenden Wässer vulkanischer Gegenden, wo man an die Einwirkung säureführender Wasserdämpfe auf Schwefelmetalle oder ähnliche Bedingungen denken kann. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff als Gemengtheil der bei Fäulniß schwefelhaltiger organischer Körper entwickelten Gase ist bekannt, wird doch der Geruch des Schwefelwasserstoffs mit dem faulender Eier verglichen. Andere aus faulenden Stoffen kommende und sonstige Gasgemische lassen den Gehalt an Schwefelwasserstoff häufig darum weniger deutlich erkennen, weil er durch

begleitende Gase von vorwaltend starkem Geruch maskirt ist. Die Entstehung von Schwefelwasserstoff durch Zusammenwirken schwefelfreier organischer Körper mit schwefelsauren Salzen oder andern unorganischen Schwefelverbindungen kann auf verschiedene Weise vermittelt werden, z. B. durch starke Glühhitze, woraus sich u. a. der Schwefelwasserstoffgehalt des Stein- und Braunkohlen-Leuchtgases, überhaupt der trocknen Destillationsprodukte dieser meist durch Schwefelkies- oder Eisenvitriolgehalt ausgezeichneten Brennmaterialien erklärt. Die bei weitem häufigste Entstehung von Schwefelwasserstoff in der Natur beruht auf der zersetzenden Einwirkung faulender organischer Substanzen auf schwefelsaure Salze der Alkalien und Erden, und ist eben darum so häufig, weil diese Bedingungen allverbreitet vorkommen. Es ist dazu vor allen Dingen der Abschluß der atmosphärischen Luft erforderlich, und die Abwesenheit von Oxyden, z. B. Eisenoxyd, welche das entstehende Schwefelwasserstoffgas binden könnten. Sind die Fäulnißbedingungen derartig, daß aus der sich zersetzenden organischen Substanz nur Wasserstoff oder Grubengas frei wird, so beschränkt sich die Wirkung darauf, das schwefelsaure Salz zu Schwefelmetall zu reduciren, das schwefelsaure Calcium z. B. zu Schwefelcalcium; Schwefelwasserstoffentwickelung findet erst dann statt, wenn eine Säure hinzukommt, wozu die atmosphärische Kohlensäure schon ausreicht. Ist Kohlensäure bei den Fäulnißgasen vorhanden, oder bildet sich eine nicht flüchtige organische Säure, dergleichen in den sauren Humusgemischen enthalten ist, so ist das aus dem Fäulnißgemische entwickelte Gas von vornherein schwefelwasserstoffhaltig. Zu den Orten, wo die Bedingungen der Bildung von Schwefelwasserstoff dauernd vorhanden sind, gehört schlammiger Grund der Seeküsten, besonders in der Nähe von Flußmündungen; der Gehalt des Seewassers an schwefelsauren Salzen und die von den Flüssen dahingeführten organischen Stoffe sind das Bedingende. Wenn solche Gegenden besonders in heißen, die Zersetzung begünstigenden Klimaten, durch daselbst herrschende bösartige Epidemieen berüchtigt sind, so ist die Ursache der letzteren nicht dem Schwefelwasserstoff beizumessen; dessen Auftreten darf vielmehr nur als Symptom der Fäulnißprocesse angesehen werden, welche in vielen Fällen — bei weitem nicht immer — zugleich jene der menschlichen Gesundheit schädlichen und daher mit Recht so gefürchteten Ausdünstungen erzeugen; diese können auch ohne Begleitung von Schwefelwasserstoff oder überhaupt stinkender Gase entstehen. Jedenfalls hat man überall da, wo Schwefelwasserstoffexhalationen von morastigem Boden, aus stehenden oder schwach fließenden Wässern 2c. vorkommen, alle Ursache, darauf Bedacht zu nehmen, daß solche Orte leicht durch unberechenbare Ursachen zu einem schlimmen Herde von Epidemieen werden können, wenn sie auch lange Zeit vollkommen unschädlich waren. Gleich wie Schwefelwasserstoff in faulenden Gemischen durch Eisensalze oder Eisenhydroxyd (pulverisirten Raseneisenstein) vernichtet werden kann, so beugt das ursprüngliche Vorhandensein der letzteren dem Entstehen von Schwefelwasserstoff vor, indem es den Schwefel bindet: das so entstehende Schwefeleisen ist an der schwarzen Färbung erkenntlich, welche u. a. an frisch an die Luft ge-

brachtem Schlamme bemerkt wird. Im thierischen Dünger sind die Materialien enthalten, wodurch bei Fäulniß desselben unter Abschluß der Luft Schwefelwasserstoff gebildet wird; die lockere Beschaffenheit des gewöhnlichen Stallmistes bedingt es, daß an ihm der Zersetzungsproceß gewöhnlich in dieser Richtung nicht stattfindet, da sie hinreichenden Luftzutritt gestattet; vielleicht walten hierbei in der Art des Zersetzungsprocesses selbst noch besondere Umstände ob, welche es bedingen, daß der Schwefel anderweitige nicht flüchtige Verbindungsformen annimmt.

In nach Schwefelwasserstoff riechenden ammoniakalischen Fäulnißgemischen ist es nicht dieser, sondern Schwefelammonium, welches sich verflüchtigt und in dieser Verbindungsform das Ammoniak mit fortführt; man darf daher von der Anwendung des Gyps auf ammoniakalische Gemische nicht erwarten, daß das Ammoniak durch Gebundensein an Schwefelsäure unbedingt vor Verflüchtigung gesichert sei.

Die Heftigkeit des Geruchs, wodurch sich Schwefelwasserstoff auszeichnet, läßt uns ohne genaue Prüfung seine Menge in der Luft oder in den ihn abdunstenden Wässern leicht überschätzen. Was namentlich die wegen ihres Schwefelwasserstoffgehaltes zu gewissen Heileffekten geschätzten sogenannten Schwefelwässer betrifft, so giebt es darunter nur einige wenige, nämlich in vulkanischen Gegenden vorkommende, welche als annähernd gesättigte Lösungen von Schwefelwasserstoff gelten können; die meisten dieser Wässer enthalten nur sehr wenig davon. In der Neundorfer Quelle fand Bunsen am Boden 4,417 Volumprocente, in mittlerer Tiefe 4,15, $^1/_2$ Fuß unter der Oberfläche 3,264. Dem Gewichte nach beträgt der Schwefelwasserstoffgehalt von vielen der berühmten Schwefelquellen weniger als 1 Hunderttausendstel.

Das Vorkommen von Schwefelwasserstoff in lebenden Organismen darf, selbst im Darmkanal des thierischen Körpers, wo es einen nicht seltenen, aber keineswegs constanten Gemengtheil der Darmgase ausmacht, als den normalen Lebensbedingungen widerstreitend angesehen werden. Ob den übelriechenden Exhalationen der Wurzeln einiger Leguminosen, z. B. der in Töpfen cultivirten Akazien, Schwefelwasserstoff beigemengt sei, ist noch nicht untersucht. Im Allgemeinen kann man annehmen, daß Verhältnisse, unter denen die Umgebung der Wurzeln unserer Culturgewächse der Grund einer Bildung von Schwefelwasserstoff ist, den Lebensbedingungen dieser Gewächse nicht zusagend seien.

§. 125. Die Bereitung des Schwefelwasserstoffs um seine Eigenschaften zu studiren oder ihn als Hülfsmittel zu anderen chemischen Versuchen zu verwenden, gründet sich darauf, daß die Schwefelverbindungen derjenigen Metalle, welche in wässeriger Schwefelsäure oder Salzsäure durch Wasserzersetzung Wasserstoff entwickeln, mit denselben Säuren gleichfalls Wasser zersetzen, aber so, daß der Wasserstoff sich in status nascendi mit dem Schwefel des Schwefelmetalls verbindet, während das Metall mit der Säure ein Salz bildet, welches sich in der Flüssigkeit löst. Von den Schwefelmetallen ist, wegen seiner hinreichend leichten Zersetzbarkeit und weil es eine gleichmäßig anhaltende Gasentwickelung gestattet, das Einfach-Schwefeleisen, Fe S, als Material

zur Schwefelwasserstoffbereitung besonders geeignet. Es dient dazu eine ähnliche Gasentbindungsflasche wie zur Darstellung des Wasserstoffgases, und ebenso wie hierbei ist die Gegenwart einer Menge von Wasser nöthig, daß das sich bildende schwefelsaure Eisen gelöst bleiben kann. Der chemische Vorgang dabei ist folgender:

$$Fe\,S + SO_4\,H_2 = SO_4\,Fe + H_2\,S.$$

Enthält, wie es gewöhnlich der Fall ist, das zu diesem Zwecke durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Eisen dargestellte Schwefeleisen metallisches Eisen beigemischt, so wird der entwickelte Schwefelwasserstoff wasserstoffhaltig, was für die Verwendung zu analytischen Zwecken keinen Nachtheil hat. Frei von Wasserstoffgas erhält man das Schwefelwasserstoffgas durch Erhitzen von 1 Theil pulverisirtem Schwefelantimon mit 5 Theilen concentrirter Salzsäure; zum Zweck weiterer Reinigung von beigemengtem Salzsäuredampf und Spritztheilchen läßt man es vor der Auffangung oder Verwendung erst noch durch Wasser gehen. Um beim Experimentiren nur ebensoviel gasentwickelndes Material zu verbrauchen, als jedesmal nöthig ist, und von unnütz vorbeigehendem Schwefelwasserstoff nicht belästigt zu werden, sind verschiedenartig construirte Apparate in Gebrauch, an denen sich aber keine Metalltheile befinden dürfen, da Metalle von Schwefelwasserstoff angegriffen und die Apparate daher bald undicht werden würden.

In Bezug auf die Bedingungen, unter denen sich Schwefelwasserstoff bildet, ist außer dem bereits darüber Angeführten noch Folgendes zu bemerken. Die beiden Elemente Schwefel und Wasserstoff verbinden sich nur schwierig direkt mit einander; die Vereinigung erfolgt sehr langsam und mit Hinterlassung von viel frei bleibendem Wasserstoff, wenn man Schwefel mit Wasserstoff längere Zeit bis zum Verdampfen erhitzt oder Wasserstoffgas durch geschmolzenen Schwefel leitet. Zur Kategorie der Wirkung nascirenden Wasserstoffs gehört es, daß Schwefelwasserstoff sich bildet, wenn ein gewöhnliches Wasserstoffentwickelungsgemisch, worin als Säure Schwefelsäure wirkt, bis nahe zum Sieden erhitzt ist; schon das Nachgießen concentrirter Schwefelsäure kann den Grad der Erhitzung herbeiführen, der das Wasserstoffgas so schwefelwasserstoffhaltig macht, daß die Verunreinigung sich durch den Geruch oder gegen Silber- oder Bleilösung bemerklich macht. Der Wasserstoff wirkt hierbei im status nascendi reducirend auf einen Theil der Schwefelsäure und verbindet sich mit dem Schwefel derselben. Leichter und daher schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt er in diesem Sinne auf schweflige Säure, weshalb man es als ein Merkmal des Vorhandenseins der letzteren in Schwefelsäure oder Salzsäure ansieht, wenn diese mit Wasser verdünnt und mit (schwefelfreiem) Zink in Berührung gebracht ein schwefelwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas geben. — In anderer Weise bildet sich Schwefelwasserstoff beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100—200°, sowie neben Pentathionsäure, wenn Wasserdämpfe über siedenden Schwefel geleitet werden.

§. 126. Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs. Bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Drucke ist der Schwefel-

wasserstoff ein farbloses Gas von 1,178 spec. Gew. und dem bereits erwähnten üblen Geruch nach faulen Eiern; 1 Liter wiegt bei 0° und dem mittleren Barometerstande 1,53 Gramm. Das genannte spec. Gew. ist etwas geringer, als durch direkte Beobachtung gefunden; dasselbe berechnet sich daraus, daß beim Schwefelwasserstoff ein ähnliches Verhältniß obwaltet, wie beim Wasserdampf, daß nämlich die Verbindung denselben Raum einnimmt, wie der darin enthaltene Wasserstoff im freien Zustande. Von Wasser, noch reichlicher von Alkohol wird Schwefelwasserstoff absorbirt; Wasser absorbirt bei 0° 4,3706, bei 10° 3,5858, bei 20° 2,9053, bei 30° 2,329, bei 40° 1,8569 Volumina; hieraus berechnet sich, daß in 100 Gewichtstheilen bei 0° gesättigten Wassers 0,6687, bei 20° 0,445 Gewichtstheile Schwefelwasserstoff enthalten sind. Bei der Aufbewahrung der als Reagens oder zu anderer Verwendung bestimmten wässerigen Lösung (Schwefelwasserstoffwasser), welche möglichst concentrirt sein soll, ist darauf zu halten, daß die atmosphärische Luft ausgeschlossen sei, da deren Sauerstoff zersetzend auf Schwefelwasserstoff wirkt. Die wässerige Lösung schmeckt süßlich fade.

Das Schwefelwasserstoffgas gehört zu den coërciblen Gasen. Es läßt sich bei 10° durch Druck von 15 Atmosphären, sowie durch starke Abkühlung zu einer tropfbaren, sehr leicht beweglichen Flüssigkeit von 0,9 spec. Gew. verdichten, welche bei — 85° krystallinisch erstarrt.

Schwefelwasserstoff gehört zu den leicht zersetzbaren Verbindungen. Leitet man das Gas durch ein glühendes Porcellanrohr, so zerfällt es in seine beiden Bestandtheile; dieselbe Zersetzung kann innerhalb eines abgeschlossenen Rohres mittelst eingeschmolzenen Platindrahtes bewirkt werden, welcher durch einen hinreichend starken galvanischen Strom glühend erhalten wird, das Volumen des dabei abgeschiedenen Wasserstoffgases ist gleich demjenigen der zersetzten Verbindung. Durch einen brennenden Körper entzündet (die Entzündung wird schon durch schwache Rothglühhitze eingeleitet) verbrennt es an der Luft mit bläulicher Flamme zu Wasser, Schwefligsäure-Anhydrid und unter Abscheidung von mehr oder weniger Schwefel. Ein Gemisch von Schwefelwasserstoffgas und Sauerstoffgas verbrennt mit Detonation; ist darin auf 1 Maß Schwefelwasserstoff $^1/_2$ Maß Sauerstoff enthalten, so reicht letzterer gerade aus, den Wasserstoff zu verbrennen, der Schwefel scheidet sich dabei ab; soll zugleich der Schwefel verbrennen, so muß auf 1 Maß Schwefelwasserstoff $1\,^1/_2$ Maß Sauerstoff vorhanden sein. Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Oxydation des Wasserstoffs im Schwefelwasserstoff durch Wasser vermittelt; man bemerkt dies daran, daß die wässerige Lösung sich an der Luft vermöge der Abscheidung fein vertheilten Schwefels sehr bald trübt, und nach einiger Zeit kein Schwefelwasserstoff mehr in dem Wasser enthalten ist. Beim Schwefel wurde bereits daran erinnert, daß auf solche Weise der Absatz von Schwefel in natürlichen Schwefelwässern, die Bildung von Schwefelschlamm und ein gewisses Vorkommen natürlichen Schwefels sich erkläre. Chlor, Brom und Jod wirken auch auf trocknes Schwefelwasserstoffgas schnell zersetzend, indem ihre Wasserstoffsäuren entstehen; sind sie im Ueberschuß vorhanden, so verbinden sie sich mit dem

Schwefel; bei Gegenwart von Wasser wird der Schwefel abgeschieden und ein nicht geringer Theil desselben durch überschüssiges Chlor in Schwefelsäure verwandelt; überschüssiges Jod verursacht die Bildung von Schwefelsäure unter diesen Umständen nur in der Wärme. Alle Oxyde, welche nur irgend geneigt sind, Sauerstoff abzugeben, wirken zersetzend auf Schwefelwasserstoff; bei den heftiger wirkenden, z. B. Salpetersäure, Untersalpetersäure, den Oxyden des Chlors und Broms, Chromsäure 2c. dehnt sich die Oxydation zugleich auf den Schwefel aus. Concentrirte Salpetersäure, ebenso Unterchlorigsäuregas, mit Schwefelwasserstoffgas zusammengebracht, verursacht Feuererscheinung. Auf erhitzte verdünnte Salpetersäure ist die Wirkung des hineingeleiteten Schwefelwasserstoffgases dahin complicirt, daß unter Abscheidung von Schwefel ein großer Theil des Stickstoffs der Salpetersäure sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Ammoniak verbindet; dabei bildet sich ein flüchtiger Körper, welcher an die Luft tretend weiße Nebel verursacht; in der Flüssigkeit findet man nach vollendeter Einwirkung schwefelsaures Ammonium. Das besondere Verhalten des Schwefelwasserstoffs zur schwefligen Säure, wobei unter Abscheidung von Schwefel Pentathionsäure gebildet wird, ist bei diesen Säuren bereits erörtert.

Die meisten Metalle zersetzen den Schwefelwasserstoff, wenn sie in ihm erhitzt werden, manche schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich das betreffende Schwefelmetall bildet, unter Abscheidung eines dem Volumen des Schwefelwasserstoffs gleichen Volumens Wasserstoff. Hierher gehörende Erscheinungen haben wir im gewöhnlichen Leben häufig Gelegenheit zu beobachten, namentlich am Silber, welches in schwefelwasserstoffhaltiger Luft und schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeiten oder Stoffgemischen, z. B. Eierspeisen, gekochtem Kohl 2c., dunkel anläuft, indem an der Oberfläche sich eine Schicht von Schwefelsilber bildet. Die vielfach vorkommende Veranlassung der Verbreitung kleiner, von uns wegen ihrer Häufigkeit nicht beachteten Mengen von Schwefelwasserstoff in der freien Luft und in geschlossenen Räumen ist die Ursache, daß alles nicht besonders davor geschützte Silber früher oder später anläuft. Schwefelhaltige Ausdünstungen unseres eigenen Körpers können es veranlassen, daß die Silbermünzen in der Tasche sich schwärzen. Am Kupfer, welches sowohl als reines Metall wie in seinen Legirungen sich ähnlich dem Silber gegen Schwefelwasserstoff verhält, tritt die Färbung einer dünnen Schwefelkupferschicht nicht so deutlich, wie beim Silber hervor. Dem experimentirenden Chemiker gebietet neben der gesundheitsschädlichen Wirkung des eingeathmeten Schwefelwasserstoffs auch die Rücksicht für die metallenen Apparate im Laboratorium, die Verbreitung des Gases im Experimentirraume möglichst zu verhüten. Zinn in Schwefelwasserstoff erhitzt, wird unter Feuererscheinung, und indem Wasserstoff frei wird, zu Schwefelzinn. Die Alkalimetalle zersetzen den Schwefelwasserstoff so, daß das gebildete Schwefelmetall mit einer entsprechenden Menge unzersetzten Schwefelwasserstoffs chemisch verbunden bleibt.

§. 127. Nach seinem Verhalten gegen Metalle wurde der Schwefel-

wasserstoff als zweibasische Säure angesehen, und wurden seine Salze als Sulfosalze bezeichnet. Sein ganzes Verhalten ist überhaupt von besonderem Interesse sowohl für die analytische Chemie als auch nach anderen Beziehungen hin. Zu der Neigung des Schwefelwasserstoffs, sich mit den Metalloxyden in Schwefelmetalle und Wasser umzusetzen, kommt in Bezug auf die sogenannten Schwermetalle noch die Unlöslichkeit ihrer Schwefelverbindungen hinzu. Diejenigen Metalle, deren Schwefelverbindungen von wässerigen Säuren nicht zersetzt werden, werden sowohl aus der neutralen als sauren Lösung ihrer Salze, unter Freiwerdung der mit dem Metall verbunden gewesenen Säure, als Schwefelmetalle gefällt. Es gehören dahin Blei, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Kadmium, Gold, Platin, Zinn, Antimon; die Schwefelverbindungen der letzteren vier, gleichwie des ebenso sich verhaltenden Schwefel-Arsens, -Selens und -Tellurs geben mit den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle lösliche Verbindungen, weshalb die Schwefelniederschläge derselben sich in wässerigem Schwefelammonium lösen, während Schwefelblei :c. darin unlöslich sind. Die an und für sich in Wasser und schwächsten Säuren unlöslichen Schwefelverbindungen des Eisens dagegen, ebenso des Zinks, Mangans, Kobalts und Nickels, werden von stärkeren wässerigen Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt, während Metallsalze der betreffenden Säuren aufgelöst bleiben; diese Metalle können daher aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden; zu ihrer Fällung gebraucht man gewöhnlich Schwefelammonium, nachdem die in der Lösung enthalten gewesene freie Säure neutralisirt ist; Thonerde und Chromoxyd werden aus ihren neutralen Lösungen nicht als Schwefelmetalle, sondern als Oxyde (Hydroxyde) gefällt. Eisenoxyd in saurer Lösung wird durch Schwefelwasserstoff zu gelöst bleibendem Oxydulsalz reducirt und dabei Schwefel abgeschieden; aus neutraler Lösung fällt zugleich Schwefeleisen nieder.

§. 128. Außer dem Schwefelwasserstoff kennt man noch eine Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff, das Wasserstoffsupersulfid $H_2 S_2$. Es bildet sich, wenn Kalkhydrat mit Wasser und überschüssigem Schwefel gekocht und die filtrirte klare Lösung in concentrirte Salzsäure gegossen wird. Es bildet ein gelbes, schweres, in Wasser unlösliches Oel von eigenthümlichem unangenehmen Geruch und Geschmack; auf der Haut erzeugt es einen weißen Fleck. Aehnlich dem Wasserstoffsuperoxyd ist es sehr leicht zur Zersetzung geneigt. Mit Wasser in Berührung zerfällt es von selbst bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter Temperatur sehr beschleunigt, in Schwefelwasserstoff und Schwefel; über Chlorcalcium vollständig getrocknet, kann es in zugeschmolzenen Glasgefäßen unverändert aufbewahrt werden. Aehnlich dem Wasserstoffsuperoxyd wird seine Zersetzung durch Kohlenpulver, Platin, Gold, Iridium, Braunstein sehr befördert; Goldoxyd und Silberoxyd zersetzen sich damit momentan und unter Feuererscheinung.

Der Schwefelkohlenstoff.

CS_2.

§. 129. Derselbe entsteht durch direktes Zusammentreten der Elemente unter Einwirkung der Glühhitze, ist daher ein häufig, wenn auch in der Regel nur in geringer Menge auftretender Gemengtheil von Gasen und Dämpfen, welche sich bei der trocknen Destillation schwefelkieshaltiger kohliger Substanzen bilden; solchen Ursprungs sind u. a. die aus dem Leuchtgase so schwer zu entfernenden Spuren desselben, welche bei der Verbrennung des Gases das Auftreten des vielseitig schädlich wirkenden Schwefligsäuregases verursachen. Die vielfach ausgebeutete Verwendung des Schwefelkohlenstoffs zu technischen Zwecken, namentlich als Lösungs- und Extractionsmittel für Fette und andere darin leicht lösliche Körper, hat zur Vervollkommnung der Methoden seiner Darstellung Veranlassung gegeben. Man gewinnt ihn im großen auf die Weise, daß Kohlen in hohen gußeisernen Cylindern bis zum starken Glühen erhitzt werden und durch eine bis fast auf den Boden reichende Röhre allmälig Schwefel eingetragen wird. Der entweichende Schwefelkohlenstoffdampf wird durch gute Abkühlung condensirt und das Produkt durch Rektifikation unter Mitwirkung von Substanzen, welche Schwefelwasserstoff ꝛc. binden, gereinigt.

Im reinen Zustande ist der Schwefelkohlenstoff eine farblose, leicht bewegliche, durch starkes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnete, eigenthümlich ätherisch riechende, scharf schmeckende Flüssigkeit von 1,27 spec. Gewicht; er siedet bei 47° und erstarrt noch nicht bei — 52°. Der käufliche ist in der Regel übelriechend durch kleine Mengen von Verunreinigungen, die ihm durch Schütteln mit Quecksilber oder Quecksilberchlorid entzogen werden können. In Wasser ist er unlöslich; mit Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen sowie verschiedenen anderen Flüssigkeiten mischt er sich in jedem Verhältniß. Für manche feste Körper ist er ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, besonders für Schwefel, Phosphor, Fette, Harze, Jod ꝛc.; aus diesem Grunde findet er vielseitige Anwendung. Von der Löslichkeit der Fette und fetten Oele wird im großen zur Abscheidung dieser Stoffe aus thierischen und pflanzlichen Gemischen, namentlich aus Knochen und aus zerkleinerten Oelsamen, Gebrauch gemacht. Letztere Methode der Oelfabrikation erschöpft den Oelsamen vollständiger, als es durch Pressen geschieht, und liefert ein sehr reines Oel und statt der Oelkuchen einen lockern Rückstand, der nach den damit bisher angestellten Fütterungsversuchen den Preß-Oelkuchen im Futterwerthe mindestens nicht nachsteht. Die Leichtflüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffs gestattet, sofern gut geschlossene Destillirapparate in Anwendung kommen, eine fast vollständige Wiedergewinnung desselben aus dem Oelgemische und den Rückständen. Die Löslichkeit des Chlorschwefels in Schwefelkohlenstoff benutzt man zur Uebertragung jenes Stoffes auf Kautschuk, um letzteres in den sogenannten vulkanisirten Zustand zu versetzen.

Vermöge seiner Zusammensetzung und des niedrigen Siedepunktes ist der Schwefelkohlenstoff leicht entzündlich; er verbrennt mit bläulicher Flamme zu Kohlensäure- und Schwefligsäure-Anhydrid. Manche Metalloxyde lassen sich dadurch in Schwefelmetalle verwandeln, daß man Schwefelkohlenstoffdampf über das glühende Oxyd leitet, wobei der Sauerstoff des Metalloxyds den Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt. Bei niedriger Temperatur und beim raschen Verdunsten in einer feuchten Atmosphäre verbindet er sich mit Wasser zu einem krystallinischen, schon bei — 3° sich wieder zersetzenden Hydrate. Mit den Sulfiden der Alkalimetalle bildet er eigenthümliche Salze, deren Zusammensetzung an die der entsprechenden kohlensauren Salze erinnert. Werden diese Salze mit Salzsäure behandelt, so scheidet sich daraus die Schwefelkohlenstoffsäure (Kohlensulfosäure CS_3H_2) als rothbraune, ölige, leicht zersetzbare Flüssigkeit ab.

§. 130. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindungen des Schwefels bildet sich Schwefelstickstoff N S als gelbes, in Wasser unlösliches Pulver; aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt er in orangerothen, undurchsichtigen Prismen. Beim Erhitzen auf 160° sowie durch Druck oder Schlag zersetzt er sich unter ziemlich heftiger Explosion in seine Elemente. Mit Wasser und Alkalien zersetzt er sich in Ammoniak, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze.

Selen und Tellur.

§. 131. Es sind dies zwei Elemente, welche zu keinen agronomischen Betrachtungen Veranlassung geben, hier aber doch wenigstens wegen des allgemeinen wissenschaftlichen Interesses, welches sie darbieten, erwähnt zu werden verdienen.

Das Selen Se, Atomgewicht 79,4, wurde von Berzelius 1817 in dem Schlamme aus den Bleikammern einer schwedischen Schwefelsäurefabrik aufgefunden und als besonderes Element erkannt. Den Namen (von σελήνη, der Mond) gab er diesem Stoffe, um dadurch die von ihm erkannte chemische Aehnlichkeit mit dem schon bekannt gewesenen Tellur (von tellus, die Erde) auszudrücken. Diese Aehnlichkeit wurde wissenschaftlich am bedeutungsvollsten, als Mitscherlich 1827 die der Schwefelsäure correspondirend zusammengesetzte Selensäure entdeckte und an den Verbindungen dieser Säure, verglichen mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen, eine ausgezeichnete weitere Bestätigung seiner großen Entdeckung des Isomorphismus, d. i. des Gesetzes, wonach das bei correspondirend zusammengesetzten Verbindungen die Gleichheit der Krystallform Bedingende in der dem gleichen Typus angehörigen Zusammensetzung zu suchen sei, erkannte. Das Selen kommt sehr selten und auch dann immer nur sparsam in der Natur vor, hauptsächlich an Blei gebunden, auch in dem vulkanischen Schwefel der liparischen Insel Volcano, und in einigen Schwefelkiesen, aus denen es, wenn sie zur Schwefelsäurefabrikation dienen, zum Vorschein kommt. Seine Darstellung

beruht darauf, daß man die Materialien (Selenblei, oder wenigstens den aus Selen, Schwefel, Arsenik und anderen Stoffen bestehenden Bodenschlamm aus den Bleikammern von Schwefelsäurefabriken, welche selenhaltige Kiese verarbeiten, auch den Flugstaub einzelner Röstöfen) mit Wasser zum Brei anrührt, etwas concentrirte Salpetersäure und (wenn nicht Selenschlamm verarbeitet wird) Schwefelsäure zusetzt und unter zeitweiligem Zusatz von Salpetersäure erwärmt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Man versetzt mit mehr Wasser, entfernt die Salpetersäure möglichst durch Abdampfen und erwärmt den Rückstand, um die vorhandene Selensäure in selenige Säure überzuführen, mit concentrirter Salzsäure, löst in Wasser, filtrirt und leitet Schwefligsäure-Anhydrid ein; das hierbei reducirte und als rothes Pulver gefällte Selen wird umgeschmolzen. — Das Selen ist ein fester Körper, zeigt in derben Massen grauschwarzes Ansehen und glasig muschligen Bruch, ist spröde, geruch- und geschmacklos, Nichtleiter der Elektricität; in dünnen Schichten, ebenso als feines Pulver, besonders aus einer Lösung gefällt, sieht es schön braunroth aus. Bei 217° schmilzt es, nachdem es durch den zähflüssigen plastischen Zustand, in welchem es sich zu sehr dünnen Fäden ausziehen läßt, hindurchgegangen ist; bei ungefähr 700° kocht es und erscheint als tiefgelb gefärbtes Gas. Nach dem Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande ist es amorph und von 4,28 spec. Gew. Erwärmt man es in diesem Zustande auf 79°, so nimmt es unter plötzlicher starker Wärmeentwickelung (wobei die Temperatur bis über 200° steigen kann) körnig krystallinische Beschaffenheit an, zeigt sich dann dunkelgrau gefärbt, hat einen höhern Schmelzpunkt und das spec. Gew. von 4,8. In dem Löslichkeitsverhalten erinnert das Selen an den Schwefel, steht demselben aber in dem Grade der Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ꝛc. nach, unterscheidet sich von demselben auch durch einen gewissen Grad von Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher Lösung es durch Wasser als röthliches Pulver niedergeschlagen wird. Unter Luftzutritt erhitzt verbrennt es mit blauer Flamme und Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches nach faulem Kohl oder Rettig. Von den Oxyden des Selens sind zwei bekannt, die selenige Säure und die Selensäure. Erstere bildet farblose, undurchsichtige, säulenförmige Krystalle und hat die Zusammensetzung $Se\,O_3\,H_2$. Sie löst sich leicht in Wasser; beim Erhitzen zerfällt sie in das Anhydrid und Wasser. Durch reducirende Agentien wird sie sehr leicht zu Selen reducirt. Das Selenigsäure-Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Selen an der Luft, bildet lange, vierseitige Prismen, sublimirt bei ungefähr 400° und ist in Wasser leicht löslich unter Bildung von seleniger Säure. Die Selensäure $Se\,O_4\,H_2$ wird am leichtesten erhalten, indem man zu in Wasser suspendirtem selenigsaurem Silber so viel Brom setzt, bis die Flüssigkeit sich bleibend roth färbt, und die filtrirte Lösung verdunstet. Die concentrirteste Säure hat ein spec. Gewicht von 2,62 und verhält sich sowohl im freien Zustande, als in ihren Salzen ganz analog der Schwefelsäure. Beim Erhitzen über 280° zersetzt sie sich in Selenigsäure-Anhydrid, Sauerstoff und

Wasser. — Die Verbindungen des Selens mit den übrigen Elementen verhalten sich ganz wie die entsprechenden Schwefelverbindungen.

§. 132. Das Tellur Te, Atomgewicht = 128. Es kommt als seltene Mineralsubstanz theils frei, theils mit Wismuth, Blei, Silber, Gold verbunden vor. Seinen physikalischen Eigenschaften nach stimmt es mehr mit den Metallen überein, dem chemischen Charakter nach gehört es aber mit dem Schwefel und Selen zusammen in eine Gruppe. Es ist zinnweiß, vollkommen metallisch glänzend, Halbleiter der Elektricität, hat ein blättrig krystallinisches Gefüge, 6,2578 spec. Gew., schmilzt noch unter der Rothglühhitze, über 500°, und verdampft in höherer Temperatur. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich, ohne sich zu oxydiren, mit graurother Farbe und wird aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser niedergeschlagen. An der Luft erhitzt verbrennt es mit blauer Farbe und ohne Geruchsentwickelung zu Tellurigsäure-Anhydrid, $Te\,O_2$. In starker Kalilauge löst es sich beim Kochen unter Bildung von Tellurkalium und tellurigsaurem Kalium; beim Verdünnen der weinrothen Lösung mit Wasser, noch mehr beim Hineinleiten von schwefliger Säure wird das Tellur wieder gefällt, und zwar als graues amorphes Pulver. — Die tellurige Säure ($Te\,O_3\,H_2$) sowie die Tellursäure ($Te\,O_4\,H_2$) bilden sich auf ähnliche Weise wie die entsprechenden Säuren des Selens, ebenso die Verbindungen mit den übrigen Elementen.

Der Phosphor.

Zeichen: P, Atomgewicht = 31.

§. 133. Phosphore (Lichtträger, von φῶς das Licht und φέρω ich trage) hießen, bis der Name für das hier abzuhandelnde Element ausschließlich in Anwendung kam, die in der Mitte des 17. Jahrhunderts bekannt gewordenen Stoffe, welche, wie der bononische Leuchtstein (Schwefelbaryum) oder Balduin's sogenanntes phosphorum hermeticum (wasserfreies salpetersaures Calcium), ohne eigentliche Verbrennungserscheinungen ein im Dunkeln bemerkliches schwaches Licht entwickeln. Es erregte großes Aufsehen, als man bald nach der Entdeckung jener Stoffe, welche die Eigenschaft zu leuchten durch Bestrahltwerden von der Sonne empfangen, erfuhr, ein Chemiker Namens Brand in Hamburg habe ein Präparat dargestellt, welches jene Eigenschaft auch unabhängig von der Einwirkung des Sonnenlichtes und dauernd zeige. Der Berliner Chemiker Kunckel, sehr eifrig bemüht, sich darüber näher zu unterrichten, fand, als er Brand besuchte, die Angabe bestätigt, konnte dessen Verfahren, das Präparat darzustellen, nicht ermitteln, und versuchte nun selbst das Geheimniß der Bereitung dieses Phosphors zu ergründen. Dies gelang ihm auch bald darauf mit Hülfe der ihm zugekommenen Notiz, Brand verwende viel Urin zu seinen Experimenten, indem er den trocknen Rückstand von abgedampftem Urin einer gewaltsamen Procedur, ähnlich derjenigen, welche man mit den zu alchymistischen Zwecken tractirten

Stoffen damals vorzunehmen pflegte, unterwarf. Zu gleichem günstigen Resultate gelangte Boyle in London, welcher durch Krafft in Dresden das von Brand erkaufte Geheimniß 1677 erfahren hatte. Das Darstellungsverfahren, hauptsächlich darin bestehend, daß der mit Sand vermischte Verdampfungsrückstand des Urins bei sehr hoher Temperatur der Destillation unterworfen wurde, gab so wenig Ausbeute, daß noch 1730 das Loth Phosphor mit 5 bis 10 Ducaten bezahlt wurde. Die erste weitere Vervollkommnung der Darstellung geschah durch Marggraf in Berlin 1743, welcher einen Zusatz von Chlorblei und Kohle zu dem abgedampften Urin empfahl. Derselbe bestätigte auch in demselben Jahre die schon von Albinus 1688 gelehrte Bereitung von Phosphor aus Senf und Kresse. So war die erste Darstellung des Phosphors zugleich die wichtige Entdeckung seines Vorhandenseins im Pflanzen- und Thierkörper. Sein Vorhandensein in den Knochen, daß die in diesen enthaltene erdige Substanz von Phosphorsäure gesättigt sei, wurde 1769 von dem schwedischen Chemiker Gahn und fast gleichzeitig von Scheele erkannt. Gahn wies die Phosphorsäure auch 1780 zuerst im Mineralreiche, nämlich in dem Pyromorphit (phosphorsaurem Blei) nach, Klaproth und Proust als an Kalkerde gebunden in dem Apatit. Die Untersuchung Lavoisier's über die Verbrennungstheorie, wobei die Bildung der Phosphorsäure als Verbrennungsprodukt des Phosphors eine große Bedeutung erlangte, führte zu der an die Entdeckung des Sauerstoffs (1777) sich alsbald anschließenden allgemeinen Annahme, daß der Phosphor ein chemisches Element sei. Die der neueren Zeit angehörenden ausgedehnten Untersuchungen über die Gegenwart von phosphorsauren Salzen, überhaupt Phosphorverbindungen im lebenden Thier- und Pflanzenkörper, damit im Zusammenhang seine Nachweisung in Ackererden und Düngungsmitteln gehören zu den wichtigsten und lehrreichsten Forschungsobjekten der Agriculturchemie.

Im freien Zustande ist der Phosphor nur Kunstprodukt. Sein Vorkommen in der Natur beschränkt sich weit überwiegend, vielleicht ausschließlich, auf die Verbindungsform desselben als Phosphorsäure. Diese und die wichtigsten ihrer in der Natur vorkommenden Salze werden uns daher Veranlassung geben, uns über jenes Vorkommen speciell zu unterrichten. Ebenso wie der Phosphor zuerst aus organischen Körpern dargestellt ist, so hat auch die allverbreitete Gegenwart desselben in der Thier- und Pflanzenwelt dazu angeregt, ihn in der unorganischen Natur aufzusuchen. Es hat sich gezeigt, daß er in der That zu den über die ganze Erdoberfläche verbreiteten Bestandtheilen der Mineralwelt gehört, wenn auch sein Vorkommen meistens auf kleinste, nur empfindlichen analytischen Hülfsmitteln erkennbare Quantitäten beschränkt ist. Alle Gebirgsarten enthalten wenigstens Spuren von phosphorsauren Salzen, und deren Gegenwart in den Verwitterungsprodukten der Gebirge ist eine von den wichtigsten Grundbedingungen für die Existenz der Pflanzenwelt.

Die Darstellung des Phosphors beruht auf der zersetzenden Einwirkung von Kohle auf Phosphorsäure bei der Temperatur der Weißglühhitze. Der Proceß ist Gegenstand eines nur im großen renti-

renden fabrikmäßigen Betriebes, welcher sich durch den bedeutenden Verbrauch des Phosphors zur Zündmasse der Reibzündhölzchen motivirt. Es dient dazu nicht reine Phosphorsäure, sondern das nicht ganz kalkfreie phosphorsäurehaltige Gemisch (saures phosphorsaures Calcium), welches man durch Zersetzung weißgebrannter Knochen mittelst einer entsprechenden Menge von Schwefelsäure erhält. Die Knochen sind das am leichtesten überall herbeizuschaffende phosphorsäurehaltige Material. Ihre Zusammensetzung, also der Procentgehalt an den Hauptbestandtheilen, bietet nach der Thierklasse, nach Alter und Gesundheitszustand des Thieres und den verschiedenen Theilen des Skelets, die käuflichen Knochen auch noch außerdem je nach der Behandlung, welche sie erfahren haben, mancherlei Schwankungen innerhalb gewisser Grenzen dar. Im großen Durchschnitt kann man annehmen, daß sie (ausgetrocknet) aus 30 bis 33 Gewichtstheilen verbrennlicher und 67 bis 70 unorganischer Substanz bestehen. Letztere, die sogenannte Knochenerde, bleibt mit den allgemeinen Formumrissen und der Structur der Knochen als weiße, cohärente, ziemlich leicht pulverisirbare Substanz zurück, wenn man durch Erhitzen bei Zutritt der Luft die organische Substanz herausbrennt. Der Hauptbestandtheil der weißgebrannten Knochen, 80 bis 85 Procent betragend, ist neutrales phosphorsaures Calcium von der durch die Formel $(P\,O_4)^2\,Ca_3$ ausgedrückten Zusammensetzung. Außerdem enthalten sie ungefähr 13,5 kohlensaures Calcium und 1,5 phosphorsaures Magnesium. Bei der Einwirkung einer Säure auf Knochenerde wird zunächst das kohlensaure Calcium afficirt. Dasselbe erfordert sein annähernd gleiches Gewicht concentrirter englischer Schwefelsäure. 80 Gewichtstheile phosphorsaures Calcium verlangen, um ihr ganzes Calcium oder nur $^2/_3$ desselben an Schwefelsäure abzutreten, 75,87 resp. 50,58 Gewichtstheile concentrirter englischer Schwefelsäure. Im letzteren Falle, wenn sie also $^2/_3$ des Calciums verlieren, bildet sich das in Wasser lösliche saure phosphorsaure Calcium $(P\,O_4\,H_2)^2\,Ca$, während die Schwefelsäure mit dem übrigen Calcium Gyps bildet. Das Fabrikationsverfahren besteht nun im Wesentlichen darin, daß Knochenasche mit $^2/_3$ ihres Gewichts Schwefelsäure vermischt und durch Einleiten von Wasserdampf 24 Stunden lang erhitzt wird. Der Brei wird darauf mit Wasser vermischt, die Flüssigkeit durch Absetzenlassen oder Filtriren von dem in Wasser unlöslichen Gyps getrennt und in bleiernen Pfannen bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, darauf mit $^1/_5$ vom Gewichte des Syrups Kohlenpulver gemengt, das Ganze in einem eisernen Kessel vollends unter Umrühren zur Trockne verdampft, die Hitze zuletzt bis zur möglichsten Entwässerung gesteigert, und nun die Masse in Retorten von schwerschmelzbarem Steinzeug gebracht, welche in einem Flammofen den zur Zersetzung der Phosphorsäure erforderlichen Hitzegrad erfahren, so lange noch Phosphordämpfe durch ein als Vorstoß dienendes Kupferrohr in die mit kaltem Wasser gefüllte Vorlage übergehen und sich hier unter Wasser verdichten. Unter Bildung von Kohlenoxyd entweicht die Hälfte des Phosphors, während die andere Hälfte als pyrophosphorsaures Calcium zurückbleibt. Der in der Vorlage angesammelte Phosphor wird

von den begleitenden verunreinigenden Beimengungen dadurch befreit, daß man ihn mehrmals aus eisernen Retorten destillirt, oder durch Erwärmen des ihn bedeckenden Wassers auf 60° schmilzt, in einen Sack von Gemsleder einbindet und mittelst hinreichend starken allmälig gesteigerten Druckes durch diesen hindurchpreßt. Indem man ihn in Glasröhren erstarren läßt, erhält man ihn in der gestängelten Form, in der er meistens im Handel vorkommt.

§. 134. Der Phosphor, wie er aus dem beschriebenen Fabrikationsverfahren hervorgeht, ist frisch dargestellt im reinsten Zustande fast farblos und sehr durchscheinend, gewöhnlich jedoch schwach gelblich gefärbt. Sein spec. Gew. ist = 1,83. Für gewöhnlich zeigt er keine deutliche krystallinische Beschaffenheit; scheidet er sich jedoch aus einer Lösung in einem ätherischen Oele, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ꝛc. durch Verdampfung des Lösungsmittels oder aus Schwefelphosphor durch Abkühlung des Gemisches ab, so erhält man deutliche rhombendodekaëdrische Krystalle. Bei 15 bis 20° hat er ungefähr die Consistenz des Wachses und läßt sich wie dieses biegen und schneiden; in der Kälte ist er spröde. Mit Zunahme der Temperatur wird er weicher und dehnt sich dabei so aus, daß unmittelbar vor dem Schmelzen sein Volumen = 1,017 desjenigen bei 0° ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 44°; im Momente des Schmelzens tritt eine plötzliche weitere Volumsvermehrung um 3,14 Procent ein, so daß das Volumen des flüssigen Phosphors bei der Temperatur des Schmelzpunktes ungefähr um 5 Procent größer ist als jenes, welches dieselbe Gewichtsmenge festen Phosphors bei 0° einnimmt. Zeigt sich der Phosphor bei gewöhnlicher und selbst etwas erhöhter Temperatur spröde, so darf man voraussetzen, daß er Schwefel beigemischt enthält, von welchem schon weniger als $^1/_{1000}$ genügt, ihm diese Eigenschaft zu geben. Im geschmolzenen Zustande erscheint er als eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit. Unter einer alkalischen Flüssigkeit geschmolzen bleibt er oft noch lange bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Der Phosphor siedet bei 290° und wird dabei zu einem farblosen Gase von 4,284 spec. Gewicht. Eine bemerkliche Verdampfung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst noch weit unter 0° statt. Auch von der Oberfläche des Wassers, unter welchem Phosphor aufbewahrt wird, entwickeln sich Phosphordämpfe, so daß der Phosphor in der Luft über dem Wasser durch den Geruch und durch chemische Reactionen erkannt werden kann. Um diese Thatsache zu erklären, darf man annehmen, es bilde sich unter Wasser Phosphordampf, welcher sich in dem Wasser löst und von diesem abgedunstet wird. — Zu den Lösungsmitteln des Phosphors gehören fette und ätherische Oele, Alkohol, Aether, Chloroform; besonders reichlich löst er sich in Schwefelkohlenstoff. — Bei der Aufbewahrung unter Wasser wird die Oberfläche der Phosphorstücke nach einiger Zeit weiß in Folge einer Einwirkung des Wassers, welche allmälig tiefer in die Masse eindringt, so daß sich eine förmliche weiße Rinde bildet, welche vielleicht nur von einer andern krystallinischen Anordnung der Theilchen des Phosphors herrührt. Je vollständiger die Phosphoroberfläche diese Umänderung erlitten hat, um so mehr ist die

Verdampfung, das Hervortreten des charakteristischen Geruchs und die ozonisirende Einwirkung auf Sauerstoffgas vermindert. Man muß daher von Phosphorstücken, welche zu Ozonisirungsversuchen dienen sollen, die Rinde erst entfernen. — Schon beim Ozon ist erwähnt, daß der eigenthümliche Geruch des Phosphors, den Jedermann von den Reibzündhölzern her kennt, wahrscheinlich nicht ihm selbst zugehört, sondern vielmehr durch den in Berührung mit dem Phosphor ozonisirten Sauerstoff bedingt ist.

Unter Einwirkung des Sonnenlichtes nimmt der Phosphor durch seine ganze Masse hindurch eine braunrothe Färbung an und damit zugleich auch in anderen Beziehungen abweichende Eigenschaften, ohne dabei chemisch verändert zu werden. Dieses wegen seiner völligen Unkrystallinität als amorpher Phosphor bezeichnete Umwandlungsprodukt ist gegenüber dem gewöhnlichen Phosphor eines der frappantesten Beispiele von Allotropie, weil beiderlei Modificationen in so vielfachen Beziehungen stark hervortretende Verschiedenheiten in den physikalischen sowohl als chemischen Eigenschaften, auch in der Wirkung auf den thierischen Organismus darbieten, und die eine Form leicht und sicher in die andere übergeführt werden kann. Die Ueberführung des gewöhnlichen Phosphors in die amorphe Modification geschieht am besten und schnellsten durch Erhitzen auf 300° in luftdicht verschlossenen eisernen Gefäßen. Durch Schwefelkohlenstoff, worin der amorphe Phosphor völlig unlöslich ist, lassen sich diesem die beigemengten Reste des gewöhnlichen entziehen.

Der amorphe Phosphor erscheint als glanzloses braunes oder dunkelcarmoisinrothes Pulver, oder in dunkelbraunen festen zerreiblichen Stücken von muschligem Bruch und metallähnlich glänzender Bruchfläche. Sein spec. Gew. ist = 2,1, also beträchtlich größer als dasjenige des gewöhnlichen Phosphors. Er leuchtet nicht im Dunkeln, ist völlig geruchlos, verdampft auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt selbst bei 300° noch nicht und ist in Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors unlöslich. Er ist nicht giftig.

Wird amorpher Phosphor in einem luftleeren zugeschmolzenen Rohre auf 530° erhitzt, so setzen sich in dem etwa 440—450° heißen Theile des Rohres mikroskopisch kleine, schwarze, metallisch glänzende Krystalle ab; dieselben bilden sich auch beim Erhitzen von gewöhnlichem Phosphor mit Blei auf sehr hohe Temperatur in ebenfalls luftleeren, zugeschmolzenen Röhren, haben ein spec. Gewicht von 2,34 und stellen so eine dritte schwarze Modification des Phosphors dar.

§. 135. **Chemische Eigenschaften des Phosphors.** Der Phosphor zeigt in seinem chemischen Verhalten eine große Aehnlichkeit mit dem Stickstoff. Wie dieser ist er bald drei- bald fünfwerthig und in Folge dessen zeigen seine Verbindungen dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechenden Stickstoffverbindungen.

Zu den am freien Phosphor besonders hervortretenden chemischen Eigenschaften gehören diejenigen, welche die Modification des gewöhnlichen Phosphors in ihrem Verhalten zum Sauerstoff zeigt. Sofern die

betreffenden Erscheinungen sich auf das Ozon und dessen Bildung beziehen, ist schon bei diesem (§. 27) davon die Rede gewesen. Nimmt man ein Stück Phosphor aus dem Wasser heraus, unter welchem es, um vor Entzündung geschützt zu sein, aufbewahrt war, und bringt es an die Luft, so umgiebt es sich sogleich mit einem leichten weißen Nebel, der aus Partikelchen von phosphoriger Säure besteht und sich durch Oxydation des verdampfenden Phosphors auf Kosten des umgebenden Sauerstoffs bildet. Dieser schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehende Oxydationsproceß ist mit der den Phosphor so sehr auszeichnenden, kleinste Mengen desselben noch erkennen lassenden Erscheinung des Leuchtens und mit Ozonbildung verbunden. Aus einer abgesperrten Luftmenge entnimmt der Phosphor durch diese fortgesetzte langsame Oxydation nach und nach sämmtlichen Sauerstoff und kann daher als eudiometrisches Hülfsmittel dienen. Tritt die Luft frei hinzu, so bewirkt die Oxydationswärme alsbald eine Steigerung der Temperatur bis zum Schmelzen des Phosphors; ist sie bis ungefähr 50° gestiegen, so entzündet sich der Phosphor und verbrennt nun mit intensiver Feuererscheinung und unter Entwickelung eines dicken weißen Rauches zu Phosphorsäure-Anhydrid $P_2 O_5$, aus dessen Partikelchen der Rauch besteht. Ebenso wie es nur einer geringen Erwärmung bedarf, um den Phosphor zu entzünden, so wird die Entzündung auch durch bloßes Reiben auf einer rauhen Fläche bewirkt (worauf seine Anwendung als wesentlicher Bestandtheil der Zündmasse an den Streichzündhölzern beruht). Selbst unter Wasser brennt der Phosphor mit starker Licht- und Wärmeentwickelung, wenn man, während er geschmolzen ist, Sauerstoffgas hinzuleitet. — Der amorphe Phosphor zeigt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich, er wirkt nicht ozonisirend auf Sauerstoffgas und kann im vollkommen trockenen Zustande stark gerieben werden ohne sich zu entzünden. Erst bei 260° entzündet er sich an der Luft. Seine Entzündung kann auch durch Reiben mit gewissen Oxyden und Superoxyden, z. B. Bleisuperoxyd, bewirkt werden.

Bedeutung des Phosphors in agronomischer Beziehung.

§. 136. Schon aus der Thatsache, daß in allen lebenden Körpern und in jedem Organe derselben Phosphorverbindungen constant angetroffen werden; daß ferner die Menge derselben überall da, wo wir einem Endziele des organischen chemischen Bildungsprocesses begegnen, z. B. bei den Pflanzen in den Samen, innerhalb nur enger Grenzen schwankt; daß sie in den Organen und Gebilden, welche der Organismus sich als Herd von Neubildungen oder als Nahrungsmaterial schafft und resp. ansammelt, stets am reichlichsten enthalten sind; besonders aber auch aus dem Verhältniß des im allgemeinen relativ nur sparsamen, oft kaum nachweisbaren Vorhandenseins derselben in äußeren Medien, welche der organischen Schöpfung als Nahrungsquelle dienen, zu der Reichlichkeit ihrer Ansammlung im Pflanzen- und Thierkörper dürfen

wir folgern, daß sie dem organischen Leben dienstbar und unentbehrlich sind. Die wichtigste Bestätigung dieser Annahme finden wir aber, was zunächst die Pflanzenwelt betrifft, in den Erfahrungen über die Abhängigkeit des Gedeihens der Vegetation und der Ernteresultate von dem Vorhandensein phosphorsaurer Salze im Boden und Dünger. Die hierbei im großen gemachten landwirthschaftlichen Erfahrungen sind gleichwerthig den Ergebnissen von Vegetationsversuchen im kleineren Maßstabe, bei denen es möglich war, bald das Vorhandensein von Phosphorverbindungen in dem alle übrigen Ernährungsbedingungen erfüllenden Medium des Vegetationsprocesses ganz auszuschließen und dadurch Ernährung und Wachsthum ganz zu hemmen, bald ihre Menge auf ein unzureichendes Maß beschränkend ein verkümmertes, bald durch ausreichende Quantität ein reiches und üppiges Wachsthum herbeizuführen. — Wir haben keinen Grund daran zu zweifeln, daß die in den Pflanzen enthaltenen Mengen von Phosphor ein annähernd richtiger Zahlenausdruck für die Menge desselben seien, deren jede Pflanze zu ihrer Ernährung, resp. jedes einzelne Pflanzenorgan zu seiner Ausbildung bedarf. Die in den Analysen der Ernteprodukte aufgeführten Aschenmengen und die Phosphorsäureprocente dieser Aschen gewinnen zugleich dadurch eine große agronomische Bedeutung, daß die Gewächse in ihrem Bedarfe an Phosphor nur auf den Boden angewiesen sind, unter den Bodenbestandtheilen aber die Phosphorsäure meistens nicht nur in sparsamen, also durch die Pflanzencultur leicht erschöpfbaren Mengen, sondern auch, wenigstens zum größten Theile, in unlöslichen oder überhaupt den Gewächsen unzugänglichen Verbindungsformen auftritt. In Bezug auf die Menge der in den Pflanzenaschen vorhandenen Phosphorsäure ist darauf aufmerksam zu machen, daß dieselbe zum größten Theil in den Pflanzen fertig gebildet war (als phosphorsaure Salze), zu einem geringen Theile aber auch von anderen in den Pflanzen vorhandenen Verbindungsformen des Phosphors stammt.

Für die vorliegende allgemeine Betrachtung dieser Verhältnisse genügt es, uns den Phosphorsäure- resp. Phosphorgehalt von einigen der wichtigsten Repräsentanten der landwirthschaftlichen Culturgewächse, soweit zuverlässige Aschenanalysen darüber Auskunft gaben, zu vergegenwärtigen.

Name der Pflanzen	Durchschnittliche Aschenmenge von 100 Theilen der trockenen Pflanzensubstanz	Durchschnittliche Procente an Phosphorsäure in der Asche	Berechneter Procentgehalt der trockenen Pflanzensubstanz	
			an Phosphorsäure	an Phosphor
A. Samen				
Weizen	1,8	47,0	0,864	0,369
Roggen	2,0	47,0	0,940	0,410
Gerste } mit den Spelzen	2,5	39,0	0,975	0,425
Hafer } mit den Spelzen	2,75	30,0	0,825	0,360
Mais	1,5	50,0	0,750	0,323
Buchweizen	2,1	50,0	1,050	0,459
Erbsen	2,5	40,0	1,000	0,437
Bohnen (Vicia Faba) .	3,0	40,0	1,200	0,524
Raps	4,0	40,0	1,600	0,700
Lein	4,5	40,0	1,800	0,786
B. Blätter und Stengel				
Weizenstroh	5,0	5,0	0,250	0,109
Roggenstroh	4,0	3,8	0,152	0,066
Gerstenstroh	4,5	3,5	0,157	0,067
Haferstroh	6,0	3,0	0,180	0,078
Maisstroh	5,0	15,0	0,700	0,306
Erbsenstroh	5,0	12,0	0,600	0,262
Bohnenstroh	5,0	8,0	0,400	0,175
Rapsstroh	4,0	8,0	0,320	0,140
Flachsstengel	3,3	13,0	0,468	0,204
Kartoffelkraut	12,0	2,0	0,240	0,105
Runkelrübenblätter . .	16,0	3,0	0,480	0,210
Lein (ganze Pflanze) . .	4,5	14,0	0,630	0,275
Hanf (desgl.)	4,5	11,0	0,495	0,216
Tabak (Stengel u. Blätter)	20,0	4,0	0,800	0,350
Kleeheu	6,5	8,6	0,552	0,241
Wiesenheu	8,0	7,0	0,560	0,244
C. Knollen und Wurzeln				
Kartoffeln	3,5	16,0	0,560	0,244
Runkelrüben	7,0	8,0	0,560	0,244

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, welche Quantitäten von Phosphorsäure je nach den Ernteerträgen durch diese dem Boden entzogen werden, und ebenso welche Mengen eines Düngers von bestimmtem Phosphorsäuregehalt dazu erforderlich sind, für den Verlust vollen Ersatz zu geben. Nehmen wir den Ertrag einer Weizenernte an Körnern zu 2000 Kilogramm, an Stroh zu 4000 Kgr. pro Hektare an, so repräsentirt diese Ernte eine Phosphorsäuremenge von 16,92 Kgr. in den Körnern und 10,0 im Stroh, zusammen also 26,92 Kgr. (entsprechend 11,754 Phosphor). Für 1000 Kgr. Erbsen und die dreifache Menge an Stroh berechnen sich 10 resp. 18, zusammen 28 Kgr. Phosphorsäure (= 12,225 Phosphor). Eine Rapsernte an 2000 Kgr. Samen und 4000 Kgr. Stroh enthält 32 resp. 12,8, zusammen 44,8 Kgr. Phosphorsäure

(= 19,56 Phosphor). In 20000 Kgr. Kartoffeln (5000 Kgr. trockner Substanz) sind 28 Kgr. Phosphorsäure (= 12,225 Phosphor), in 4000 Kgr. Wiesenheu 22,4 (= 9,78 Phosphor) enthalten. — Es läßt sich hiernach für jede Düngerart von bekannter Zusammensetzung berechnen, wie viel davon nöthig ist, um den durch eine Ernte dem Boden entnommenen Phosphor zu ersetzen. Enthält der Stallmist, wie man es durchschnittlich wohl annehmen kann, 0,25 Procent Phosphorsäure, so entsprechen 10000 Kgr. desselben (10 Fuder) annähernd dem Phosphorsäuregehalte einer Getreideernte von 1 Hektare, oder fast die doppelte Menge demjenigen einer Rapsernte. Der Phosphorsäuregehalt des aufgeschlossenen peruanischen Guanos beträgt 10 Procent, in dem durch die Phosphorsäure bedingten Düngungseffekte ist 1 Gewichtstheil Guano ein Aequivalent für 40 Theile Stallmist, oder 25 Kgr. Guano leisten so viel als 1000 Kgr. Stallmist. Knochenmehl enthält 20 bis 24 Proc. Phosphorsäure, Mejillonesguano 35 bis 38, die Phosphorite 30 bis 37 Procent, dagegen Blut (im frischen Zustande) nur 0,053 Procent.

So fest begründet auch unsere Ueberzeugung von der Bedeutung des Phosphors für die vital-chemischen Vorgänge in der Pflanze gelten kann, so ist doch unser Wissen über die Art seines Eingreifens in jene Vorgänge noch sehr unvollkommen und unbefriedigend. Wenn es auch einige phosphorhaltige organische Verbindungen giebt, welche beim Einäschern kein phosphorsaures Salz, sondern freie Phosphorsäure hinterlassen, so ist damit noch nicht erwiesen, daß der Phosphor in diesen Verbindungen einen Elementarbestandtheil der organischen Substanz ausmacht; es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, daß der Phosphor nur als Phosphorsäure in der Natur vorkommt.

Einen wichtigen Beitrag zur Würdigung der Phosphorsäure als unentbehrliches Hülfsmaterial für die organisch chemischen Processe in den Pflanzen hat V. Mayer durch eine vergleichende Untersuchung über das Verhältniß des Stickstoffs zur Phosphorsäure in verschiedenen Samen gegeben. Er folgert aus den Resultaten dieser Untersuchung: die Existenz der eiweißartigen Stoffe sei geradezu bedingt durch die Gegenwart phosphorsaurer Salze, so daß zwischen jenen Stoffen und der Phosphorsäure resp. den phosphorsauren Salzen ein bestimmtes Verhältniß bestehe, und also mit Zunahme der Menge von eiweißartiger Substanz in einer Pflanze eine proportionale Zunahme der Phosphorsäuremenge stattfinde; ferner dieses Verhältniß sei für jeden besonderen eiweißartigen Stoff (für lösliches Pflanzeneiweiß, Legumin und für Kleber) ein anderes, so nämlich, daß z. B. bei den Samen der Leguminosen, in denen neben löslichem Eiweiß hauptsächlich Legumin enthalten ist, auf dieselbe Menge Phosphorsäure 1½ bis 2 mal so viel Stickstoff kommt, als in den Getreidearten, welche statt des Legumins Kleber enthalten. Mayer fand bei 11 verschiedenen Roggenproben in 100 Theilen trockner Substanz durchschnittlich 0,995 Phosphorsäure und 2,206 Stickstoff, also auf 1 Gewichtstheil Phosphorsäure 2,217 Stickstoff; bei 11 verschiedenen Weizenproben in 100 Theilen trockner Substanz durchschnittlich 1,078 Phosphorsäure und 2,203 Stickstoff, also auf 1 Theil Phosphorsäure 2,044

Stickstoff; bei 10 Proben Gerste durchschnittlich 0,876 Phosphorsäure und 1,780 Stickstoff, d. i. auf 1 Theil Phosphorsäure 2,032 Stickstoff; in 1 Probe Mais 0,913 Phosphorsäure und 1,74 Stickstoff, d. i. auf 1 Theil Phosphorsäure 1,906 Stickstoff; ferner in 3 verschiedenen Erbsensorten durchschnittlich 1,297 Phosphorsäure und 4,643 Stickstoff, d. i. auf 1 Theil Phosphorsäure 3,58 Stickstoff; in 5 Bohnensorten durchschnittlich 1,25 Phosphorsäure und 4,275 Stickstoff, d. i. auf 1 Theil Phosphorsäure 3,42 Stickstoff; in 1 Probe Wicken 1,04 Phosphorsäure und 4,00 Stickstoff, d. i. auf 1 Theil Phosphorsäure 3,846 Stickstoff. Auch zeigte sich ein Unterschied nach den verschiedenen Partien eines und desselben Samens: 100 Gewichtstheile trockner Substanz feinsten Weizenmehles enthielten 2,00 Phosphorsäure und 2,01 Stickstoff, entsprechend dem Verhältniß von 1 zu 1,005, grobe Weizenkleie dagegen enthielt 2,82 Procent Phosphorsäure und 4,32 Stickstoff, d. i. auf 1 Theil Phosphorsäure 1,532 Stickstoff.

§. 137. Dem thierischen Körper ist freier Phosphor in der gewöhnlichen Modification ein starkes Gift, wenn er in den Darmkanal eingeführt wird. Außerordentlich kleine Mengen, sowohl in Substanz wie namentlich in aufgelöster Form (z. B. Wasser, welches in Berührung mit Phosphor war, oder eine Auflösung von Phosphor in einem fetten Oele) genügen, ein Thier zu tödten, und es scheint die giftige Wirkung bei verschiedenen Thierklassen ziemlich dieselbe zu sein. Die Verwendung von Phosphor als Rattengift ist allgemein bekannt. Er wird zu diesem Zwecke mit der 50- bis 60fachen Menge heißen Wassers übergossen, ebenso viel Mehl, auch wohl gewürzige, den Phosphorgeruch verdeckende und das Ungeziefer herbeilockende Stoffe zugesetzt, und das Gemisch zu einem Teige von steifer Consistenz geknetet.

Was oben von der Bedeutung des Phosphors als eines den lebenden Körpern überhaupt und den Pflanzen insbesondere angehörenden Elementarbestandtheiles und von der Betheiligung einiger Verbindungen desselben an den wichtigsten organisch-chemischen Vorgängen gesagt ist, hat mindestens in gleichem Grade und Umfange auch Anwendung auf den thierischen Körper. Zu den Substanzen des Thierkörpers, welche entschieden phosphorhaltig sind, von welchen es aber noch zweifelhaft ist, in welcher Verbindungsform der Phosphor sich darin findet, gehören gewisse Bestandtheile in den Fettgemischen des Gehirns und des Eidotters, ferner die Substanz des Sperma's. — Phosphorsaure Salze sind in allen festen und flüssigen Gebilden des Thierkörpers, in den Organen und deren einzelnen Gewebselementen, im Blute und der sonstigen Säftemasse, ebenso wie in den Se- und Excreten enthalten, und zwar gegen andere unorganische (aschebildende) Substanzen wenigstens im allgemeinen so vorherrschend, daß die Asche der meisten Gebilde des Thierkörpers überwiegend aus phosphorsauren Salzen besteht. Wenn auch nicht unbedingt anzunehmen ist, die eiweißartige oder sonstige stickstoffhaltige organische Substanz thierischer Flüssigkeiten und Gewebe enthalte die phosphorsauren Salze, welche man darin findet, in chemischer Verbindung, so zeigen sich diese Salze doch als ihre constanten und treuen

Begleiter, ihnen in Niederschläge, Coagula und Gewebsgestaltungen nicht nur passiv folgend, sondern zugleich die Eigenschaften der organischen Substanz den vitalen Zwecken anpassend. Eines der einleuchtendsten Beispiele der reichlichen Verwendung eines phosphorsauren Salzes für vitale Zwecke ist die Hülfe, welche das dreibasisch phosphorsaure Calcium den Knochen gewährt, um ihnen zur Erfüllung ihrer Functionen die entsprechenden physikalischen Eigenschaften zu geben.

Da die Nahrung des Thierkörpers aus vegetabilischen und animalischen Stoffen besteht, welche schon von vornherein die zur Ernährung erforderliche Menge Phosphor resp. phosphorsaure Salze enthalten, so haben wir bei der Wahl, Zusammensetzung und Zubereitung der Nahrungsmittel hierauf nicht besonders Bedacht zu nehmen. Das statische Verhältniß in Bezug auf die Phosphorsäure bei der Ernährung und der Produktion des Thierkörpers kommt dagegen bei allen auf die Düngererzeugung bezüglichen Fragen um so mehr in Betracht.

Verbindungen des Phosphors.

§. 138. Der Phosphor verbindet sich mit vielen Elementen direct, häufig unter Feuererscheinung, und verhält sich, wie schon oben bemerkt, bald als drei- bald als fünfwerthiges Element. Unter seinen Verbindungen ist die Phosphorsäure die wichtigste und wird von derselben später die Rede sein. Mit Wasserstoff verbindet er sich in drei Verhältnissen; von diesen Verbindungen ist eine fest, die andere flüssig und die dritte gasförmig; keine derselben läßt sich durch Einwirkung von Phosphor auf freien Wasserstoff darstellen.

Der feste Phosphorwasserstoff $P_2 H$ oder $P_4 H_2$ bildet sich auf verschiedene Weise, auch durch Zersetzung des flüssigen. Am leichtesten erhält man ihn durch Auflösen von Phosphorcalcium in warmer concentrirter Salzsäure bei Luftabschluß; nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, wird der Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Derselbe ist frisch bereitet ein schön gelbes, flockiges, geruch- und geschmackloses Pulver, in Wasser und Alkohol unlöslich; färbt sich am Lichte orangegelb, entzündet sich bei 200°, ebenso durch Schlag mit dem Hammer; zersetzt sich mit Wasser in Berührung allmälig; verbrennt beim Erhitzen mit chlorsaurem Kalium und andern oxydirenden Mitteln. Im trocknen Kohlensäurestrom erhitzt zerfällt er bei hoher Temperatur in Phosphor und Wasserstoff.

Der flüssige Phosphorwasserstoff $P H_2$ oder $P_2 H_4$ bildet sich durch Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium oder Phosphorkalium. Das aus dem Gemische sich entwickelnde Gas leitet man unter sorgfältiger Abhaltung der Luft durch ein von einem Kältegemisch umgebenes Rohr, worin sich die Verbindung als farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit ansammelt. Die Verbindung zersetzt sich sehr leicht, u. a. schon bei ihrer Darstellung, in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff. Die Zersetzung wird durch das Licht, ebenso durch Contact

mit Salzsäure und vielen andern Stoffen sehr befördert. An die Luft gebracht entzündet sich der flüssige Phosphorwasserstoff oder sein Dampf und verbrennt mit blendend weißer Flamme, dicken Phosphorsäurerauch bildend. Diese Selbstentzündlichkeit behält er auch bei starker Verdünnung mit andern brennbaren Gasen, so daß kleinste Mengen desselben einem solchen Gase, z. B. dem gasförmigen Phosphorwasserstoff beigemischt, dasselbe selbstentzündlich machen.

Der gasförmige Phosphorwasserstoff PH_3. Gengembre beobachtete zuerst 1783 beim Erhitzen von Phosphor mit Kalilauge die Entwickelung eines Gases, welches durch die Eigenschaft, sich bei Berührung mit der Luft sogleich von selbst zu entzünden, das größte Interesse erweckte. Letzteres steigerte sich noch, als man bei weiterer Untersuchung des Gegenstandes fand, daß das Gas durch längere Aufbewahrung oder durch Einwirkung von Kohle, kleinster Mengen gewisser brennbarer Körper und anderer Substanzen seine Selbstentzündlichkeit verliert, ohne in der Zusammensetzung eine wesentliche Aenderung zu erleiden, ferner, daß ein dem selbstentzündlichen gleich zusammengesetztes, bei gewöhnlicher Temperatur nicht, sondern erst bei 100° selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas beim Erhitzen von Phosphor mit einer alkoholischen Kalilösung sich bildet; endlich daß durch Hinzufügung einer nicht mehr als $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{10000}$ vom Volumen des Gases betragende Menge von Untersalpetersäuredämpfen zu dem nichtentzündlichen Phosphorwasserstoffgase dasselbe selbstentzündlich wird. Im reinen Zustande ist der gasförmige Phosphorwasserstoff nicht selbstentzündlich, sondern wo das Gas selbstentzündlich auftritt, verdankt es diese Eigenschaft kleinen Beimengungen der flüssigen Verbindung. Selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aus dem Kolben, worin es sich durch Erhitzen von Kali- oder Natronlauge oder Kalkmilch mit Phosphor entwickelt, durch ein Entbindungsrohr unter Wasser zu leiten, ist ein sehr hübscher Versuch; jede aus dem Wasser an die Luft hervortretende Gasblase entzündet sich sofort und verbrennt mit Hinterlassung eines emporwirbelnden Rauchringes. Unter ähnlichen Erscheinungen verbrennt das Gas, welches sich entwickelt, wenn man Stücke von Phosphorcalcium (durch Erhitzen von Kalk in Phosphordampf dargestellt, wobei sich ein Gemenge von Phosphorcalcium mit phosphorsaurem Calcium bildet) in Wasser wirft, oder wenn man zu Phosphorkupfer (dargestellt durch Kochen von Phosphor mit schwefelsaurem Kupfer), welches unter Wasser liegt, grobgepulvertes Cyankalium bringt.

Das Phosphorwasserstoffgas ist farblos, von 1,185 spec. Gewicht, wenig in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen löslich; riecht eigenthümlich unangenehm, theils knoblauchartig, theils an faule Fische erinnernd. Dieser Geruch leitet auf die Vermuthung, daß bei Fäulnißprocessen thierischer, überhaupt organischer Substanzen, welche Phosphorverbindungen enthalten, den entweichenden gasförmigen Fäulnißprodukten (Kohlensäure, Wasserstoff ꝛc.) Phosphorwasserstoffgas beigemischt sein könne, ebenso wie aus schwefelhaltigen Fäulnißgemischen sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Bis jetzt hat diese Vermuthung aber nicht

bestätigt werden können, man darf also dabei um so weniger an eine Erklärung für die Erscheinung der Irrlichter denken, als diese oft genannte, wissenschaftlich aber kaum constatirte Naturerscheinung noch zu sehr der Entkleidung des Mythischen bedarf, um überhaupt Gegenstand wissenschaftlicher Erklärung sein zu können.

Kommt Phosphorwasserstoffgas mit der Auflösung mancher Metallsalze zusammen, so findet eine gegenseitige Zersetzung statt; es bildet sich, so namentlich bei Kupfersalzen, nur Wasser und Phosphormetall, oder das Metall wird regulinisch abgeschieden, indem daneben Wasser und Phosphorsäure entstehen, wie bei Gold- und Silberlösungen; bei Quecksilberoxydsalzen resultirt außer Wasser eine Verbindung von Phosphormetall mit phosphorsaurem Metallsalze. Auch andere leicht reducirbare Oxyde und Stoffe, welche eine der Oxydation analoge Wirkung ausüben (Chlor, Brom Jod), wirken auf das Phosphorwasserstoffgas zersetzend.

§. 139. Eine Verbindung von Phosphor mit Stickstoff ist nicht bekannt. Der früher dafür gehaltene und als Phosphorstickstoff bezeichnete Körper ist das Phospham PN_2H. Diese Verbindung entsteht auf verschiedene Weise; so erhält man sie als Rückstand vom Erhitzen des Produkts der Einwirkung trockenen Ammoniakgases auf Phosphorchlorid im Kohlensäurestrom, ferner durch Erhitzen von amorphem Phosphor mit Schwefelblumen und Salmiak, oder durch Erhitzen der höheren Schwefelungsstufen des Phosphors mit überschüssigem Salmiak ꝛc. Es ist ein weißes, lockeres Pulver, ohne Geruch und Geschmack, feuerbeständig, wird von verdünnten Säuren und Alkalien nicht angegriffen, bleibt auch in einer Atmosphäre von Chlorgas und Schwefeldampf unverändert, wird aber von concentrirter Alkalilösung unter Bildung von Ammoniak zersetzt, und verpufft heftig beim Erhitzen mit Salpeter.

Eine Verbindung von Kohle mit Phosphor ist bis jetzt nicht bekannt.

Mit Schwefel verbindet sich Phosphor direct, zum Theil unter Feuererscheinung und heftiger Detonation. Es gilt dies namentlich von den höheren Schwefelungsstufen des Phosphors. Die niedrigeren erhält man ganz gefahrlos beim Zusammenbringen von Phosphor und Schwefel in den betreffenden Verhältnissen unter Wasser oder im Kohlensäurestrome. Bei der Darstellung der höheren Schwefelverbindungen finden aber heftige Explosionen statt, weshalb man zu ihrer Bereitung den amorphen rothen Phosphor anwenden muß. Während die ersteren Verbindungen flüssig sind, sind die mit mehr Schwefelgehalt fest und krystallinisch. Es sind eine Menge von diesen Verbindungen bekannt, die aber für unsern Zweck kein Interesse haben.

Die Phosphorsäure.

$$PO_4H_3 = PO(OH)^3.$$

§. 140. Diese Verbindung wurde schon genannt als das Produkt der Verbrennung von Phosphor in feuchter Luft. Wenn sie auch schon

früh als Säure erkannt war, so ermittelte erst Lavoisier ihre Zusammensetzung 1777, um welche Zeit auch Scheele nachwies, daß sie durch Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure erhalten werden könne.

Wenn auch die umfangreiche und wichtige Betheiligung der Phosphorsäure an den Lebensvorgängen im Pflanzen- und Thierkörper, neben ihrer zwar allgemeinen aber meistens nur sparsamen Verbreitung in der Mineralwelt, vom physiologischen und agriculturchemischen Gesichtspunkte aus zu eingehenden Untersuchungen über ihr Vorkommen auffordert, so müssen wir uns hier doch auf das Wichtigste beschränken*). Freie Phosphorsäure ist noch nirgends in der Natur beobachtet, obschon locale Bedingungen ihrer Abscheidung aus Mineralsubstanzen, welche Salze derselben enthalten, recht gut denkbar sind. Als Mineralbestandtheil kommt sie vorzugsweise an Calcium gebunden vor, und zwar nicht nur in solchen Gebirgsarten, an deren Bildung die organische Schöpfung oder deren Reste betheiligt waren, sondern auch im versteinerungsleeren Urgebirge und in Formationen von unzweifelhaft vulkanischem Ursprunge. Die krystallisirten Formen des phosphorsauren Calciums heißen Apatit, die erdigen Phosphorite. Der Apatit, aus phosphorsaurem Calcium $(PO_4)^2 Ca_3$, und Chlor- resp. Fluorcalcium bestehend, findet sich als eingewachsene Krystalle und Körner in granitischen Gesteinen; ferner als zufälliger Bestandtheil im Hypersthenit in dünnen langen Säulen ꝛc. Ein ausgezeichnetes Vorkommen des Phosphorits mit einem Gehalte von 39 Procent Phosphorsäure ist dasjenige zu Lagrosan in der spanischen Provinz Estremadura: das feste reine apatitartige Mineral tritt dort als Gangausfüllung im Thonschiefer auf, bei einer Länge von 400 Metern und einer Mächtigkeit von 4 Metern senkrecht das Gebirge durchsetzend und von noch nicht genau erforschter Tiefe.

Apatitsandstein heißt wegen ihres reichen Gehaltes an phosphorsaurem Calcium eine Sandsteinvarietät in den russischen Gouvernements Kursk und Woronesch. Ferner hat man Phosphorit gefunden in der norddeutschen Braunkohlenformation an verschiedenen Orten. Dieses Vorkommen phosphorsäurereicher Fossilien deutet auf Ursprung aus den Vegetationsmassen der Braunkohlenflora oder einer gleichzeitigen thierischen Schöpfung, deren sonstige Reste verschwunden sind, und läßt vermuthen, daß bei der auffallenden Armuth an Phosphorsäure, wodurch die Braunkohlen selbst sich auszeichnen, die in dem Bildungsmaterial derselben ursprünglich enthalten gewesene Phosphorsäure ausgewaschen und unter günstigen Umständen in benachbarten Stellen wieder abgelagert war. Dasselbe gilt von dem 2 bis 20 Procent betragenden Phosphorsäuregehalte der Schiefermasse eines Kohleneisenstein- (Blackband-) Flötzes aus der Steinkohlenformation bei Hörde in Westphalen; die Schiefermasse, außer unlöslichen Silicaten und kohligen Substanzen aus Kalkerde, Eisenoxydul, Kohlensäure und Phosphorsäure bestehend, und 2 bis 3 Zoll mächtig, begleitet das Kohleneisensteinflötz in seiner ganzen Erstreckung.

*) Ausführlicheres hierüber ist zu finden in L. Meyn, die natürlichen Phosphate.

Der organische, nämlich thierische Ursprung mancher phosphoritartigen Fossilien tritt so deutlich hervor, daß man dieselben danach benannt hat; dergleichen sind Osteolith (fossile Knochen), wovon in der Wetterau, in Böhmen &c. mit mehr als 30 Procent Phosphorsäure gefunden sind; Koprolithen (Kothreste von Fischen und andern Thieren, besonders Sauriern) in Würtemberg, Böhmen, England, Amerika mit 6 bis 30 Proc. Phosphorsäure. Concretionen und Versteinerungen, desgleichen Mergelschichten mit 10 bis 22 Procent Phosphorsäuregehalt kommen im westphälischen und englischen Grünsandstein, in einzelnen Kreidegebirgen Englands, Frankreichs, Belgiens und Canada's und in hessischen Braunkohlen vor. Mergelarten mit mehr als 1 Procent Phosphorsäure sind gar nicht selten. Auch in andern jüngern und älteren Kalkgebirgen ist ein Gehalt an phosphorsaurem Kalk vielfach nachgewiesen.

Verbindungen von Phosphorsäure mit andern Metallen sind u. a. repräsentirt durch den bei Salzburg in einem Thonschieferartigen Gesteine vorkommenden Wagnerit, bestehend aus Fluormagnesium mit phosphorsaurem Magnesium und phosphorsaurem Eisen, gegen 42 Procent Phosphorsäure enthaltend; der auf Klüften im Thonschiefer, im Kieselschiefer, Granit, Sandsteinen, Brauneisenstein, in dolomitischen Auswürfen des Vesuvs &c. vorkommende Wavellit besteht hauptsächlich aus phosphorsaurem Aluminium mit 33,4 Procent Phosphorsäure, der in Graniten gefundene Triplit, ebenso Heterosit, Huralit, Triphylin, Eisenapatit sind Verbindungen von phosphorsaurem Eisen- und Manganoxydul mit 32 bis 42 Procent Phosphorsäure; der auf Gängen im Thonschiefer und auf Brauneisensteinlagern vorkommende Hypochlorit enthält 9,62 Procent Phosphorsäure, außerdem Kieselerde, Thonerde, Eisenoxydul und Wismuthoxyd; der Vivianit und die verwandten Mineralien unter dem Gattungsnamen Eisenblau ist in seiner reinsten Form dreibasisch-phosphorsaures Eisenoxydul mit 6 Aequ. Wasser, 31 Procent Phosphorsäure enthaltend; die erdige Form desselben (Blau-Eisenerde) kommt sehr verbreitet in jüngster Bildung vor und markirt sich durch ihre von den umgebenden lehmigen oder torfigen Substanzen abstechende Färbung; Grüneisenstein ist wasserhaltiges phosphorsaures Eisenoxyd (mit 27,7 Procent Phosphorsäure); Pyromorphit ist arseniksaures und phosphorsaures Blei.

Die den Gebirgsarten in feiner und gleichmäßiger Vertheilung eingemengten kleinen Quantitäten phosphorsaurer Verbindungen nehmen unsere Aufmerksamkeit schon darum besonders in Anspruch, weil sie in allgemeinster und nächster Beziehung zu den Nahrungsquellen der Pflanzen stehen. Seitdem wir in der Molybdänsäure ein Mittel haben, die geringsten Spuren von Phosphorsäure in dem Säureauszuge von Erdgemischen und pulverisirten Gesteinen zu erkennen, können wir leicht nachweisen, daß sie nicht nur in den Gebirgsarten, an deren Bildung die Reste organischer Körper betheiligt waren, sondern auch im Urgebirge und andern Felsarten von unzweifelhaft vulkanischem Ursprunge überall verbreitet ist. Bei der quantitativen Bestimmung derselben in verschiedenen Gesteinen fand man zum Theil überraschend große Mengen: so

im Augit vom Kaiserstuhlgebirge 6,4 Procent; in einzelnen Porphyren, Melaphyren, Nephelinen, Basalten, Laven 0,5 bis 2 Procent. Die zu Tharand vorgenommene Untersuchung von Urgebirgsarten aus der Gegend von Penig in Sachsen ergab im Feldspath von Rochsburg 1,7, im Gneiß aus Gerbisdorf 0,78, im Granulit aus Penig 0,63, im Granit aus Hellsdorf 0,58, im Granitsand aus Burgstädt 0,68 Procent; ferner aus der Umgebung von Tharand im Basalt des Landberges 1,11, im Melaphyr des Plauenschen Grundes 0,38, im Syenit daselbst 0,18, im Gneiß aus Tharand 0,25, im Felsit daselbst 0,21, im Thonschiefer 0,76, im Thonsteinporphyr 0,43, im Kalkstein aus Schweinsdorf 0,51. Hiernach ist die Gegenwart der Phosphorsäure im gewöhnlichen Boden, der ja auch nur aus Gebirgstrümmern mit eingemengten organischen Resten besteht, leicht begreiflich, und man dürfte hier einen mindestens ebenso großen durchschnittlichen Phosphorsäuregehalt erwarten, wenn nicht gerade der an Phosphorsäure sowohl wie an andern Pflanzennahrungsstoffen arme Quarz darin prävalirte, und wenn nicht die organischen Reste, indem sie die Auflösung, mithin Ausziehung der phosphorsauren Salze vermitteln, mehr zur Verminderung, als zur Conservirung der Phosphorsäure hinzuwirken geeignet wären.

§. 141. Der durchschnittliche Gehalt der Bodenarten von mittlerer Fruchtbarkeit an Phosphorsäure darf zu ungefähr 0,1 Procent angenommen werden. In dem durch unerschöpfliche Fruchtbarkeit ausgezeichneten Tschernosem (Schwarzerde) steigt er auf 0,6 Procent, während er in ärmerem Boden, z. B. der Lüneburger Heide, auf 0,02 Procent vermindert ist. Bei einer Tiefe der Ackerkrume von 12 Zoll berechnet sich der Gehalt des Bodens an 0,1 Proc. Phosphorsäure ausreichend für 266 mittlere Weizenernten. Hiernach sollte man glauben, daß für gewöhnlich der Phosphorsäuregehalt des Düngers entbehrlich sei; die Erfahrung lehrt aber das Gegentheil und weist uns immer dringender auf die Abhängigkeit der Ernteerträge von der dem Boden gegebenen resp. zurückerstatteten Phosphorsäure hin. Dieselbe ist aber selbstverständlich nur dann ein arbeitendes Capital, wenn sie während der Vegetationszeit den Gewächsen durch Löslichkeit hinreichend zugänglich wird. Ein für die Pflanzennahrung in Betracht kommender Bodenbestandtheil kann entweder schon von vornherein denjenigen Grad von Löslichkeit haben, wodurch ohne anderweitige Vermittelung der Uebergang einer dem Ernährungsbedürfniß entsprechenden Menge desselben in die Pflanzen bedingt ist, oder er erlangt den nöthigen Löslichkeitsgrad durch Kohlensäure und durch andere gelöste Bodenbestandtheile, oder es können auch von den Wurzeln Einwirkungen in diesem Sinne ausgehen, und in letzterer Beziehung verschiedene Gewächse ein ungleiches Verhalten darbieten. In dem Wasserauszuge eines jeden Bodens finden wir Phosphorsäureverbindungen; ihre Menge steht in einem gewissen Verhältniß sowohl zu dem gegenwärtigen Fruchtbarkeitszustande, als zu der nachhaltigen Bodenkraft. Die gründliche Erforschung dieses Verhältnisses, wobei namentlich die Phosphorsäure in den ersten Portionen des Wasser-

auszuges einer bestimmten Erdmenge gesondert von den späteren zu berücksichtigen sein würde, wird gewiß zu wichtigen agronomischen Resultaten führen. Bei der großen Mannigfaltigkeit von Stoffen, welche in einem Erdextracte enthalten sind, läßt sich kaum mit einiger Sicherheit die besondere Verbindungsform der darin enthaltenen Phosphorsäure beurtheilen. Noch größere Schwierigkeiten bietet die Frage über die Verbindungsform der im Boden enthaltenen Phosphorsäure und über die complicirten Verhältnisse dar, durch welche die vorhandene, ebenso die durch düngende Substanzen hineingebrachte Phosphorsäure löslicher oder unlöslicher wird. Die bisherigen eingehenderen Untersuchungen über die Bedingungen des Löslichwerdens bezogen sich hauptsächlich auf das phosphorsaure Calcium. Gegen kohlensäurehaltiges Wasser zeigt dasselbe je nach seiner molekularen Beschaffenheit und nach andern Umständen einen sehr ungleichen Grad von Löslichkeit. Nach den Untersuchungen von G. Bischoff verlangt Apatit feinpulverisirt und mit der Flüssigkeit anhaltend geschüttelt das beinahe Viermalhunderttausendfache seines Gewichts Wasser, dagegen aus saurer Lösung gefällt und noch feucht das Elfhundertfache; der gefällte und darauf getrocknet gewesene braucht 5400 Theile, der gefällte und geglühte 13000, das phosphorsaure Calcium gebrannter Knochen, welches einige Jahre gelegen hatte, 2800, frischer zerkleinerter Knochen 4600, derselben, nachdem sie einige Tage in Wasser gelegen hatten, 3000, zerkleinerter fossiler Knochen, welche 30 Jahre vergraben gelegen hatten, 5400. Interessant sind auch die Versuche von Dietrich über denselben Gegenstand. Nach diesen Versuchen lösten 100 Liter kohlensauren Wassers an Phosphorsäure:

	in 48 Stunden,	in 12 Wochen
aus geringhaltigem Lahnphosphorit	1,66 Gr.	1,66 Gr.
aus sechsprocentigem Lahnphosphorit	1,89 „	2,55 „
aus Baker-Guano	5,25 „	12,00 „
aus Knochenmehl	5,31 „	16,72 „
aus gefälltem neutralem phosphorsaurem Calcium	7,40 „	27,52 „
aus einfach saurem phosphorsaurem Calcium .	18,53 „	43,84 „

Die Apatitform ist also für die Löslichkeit die ungünstigste, und es ist aus dem in dieser Beziehung so sehr abweichenden Verhalten des frisch gefällten phosphorsauren Calciums begreiflich, wie apatitische Fossilien durch Aufschließung mit Schwefelsäure erst einen Düngungswerth erhalten, und derselbe auch nach darauf folgender Neutralisation mit Kalk nicht wieder aufgehoben wird, ebenso daß die Löslichkeit des phosphorsauren Calciums der Knochen unter denselben Bedingungen auf das Vierfache gesteigert wird. Ein ähnliches Löslichkeitsverhältniß wie dem frisch gefällten phosphorsauren Calcium darf man wohl demjenigen beimessen, welches sich in den thierischen Excrementen findet. Zu den im Boden wirkenden Vermittlern der Löslichmachung phosphorsauren Calciums und anderer schwerlöslicher phosphorsaurer Salze gehören unzweifelhaft die organischen Verwesungsprodukte, wie wir schon daran erkennen, daß der Wasserauszug gedämpften Knochenmehls ungleich reicher an Phosphor-

säure ist, als derjenige der frisch zerkleinerten Knochen; auch in dem Umstande, daß torfige Substanzen, noch mehr die Braun- und Steinkohlen verhältnißmäßig so arm an Phosphorsäure sind, welche doch in dem ursprünglichen organischen Materiale enthalten war, haben wir einen Beleg für die Annahme, daß die humusartigen Verbindungen (das Wort in weitester Bedeutung genommen) in jenem Sinne wirken: bei größeren Wassermengen verursachen sie die Fortführung der Phosphorsäure, bei den beschränkten Mengen, welche den fruchtbaren Boden durchfeuchten, vermitteln sie den Uebergang derselben in die Pflanzen. Auf ein ausgezeichnetes Beispiel des Löslichwerdens der Phosphorsäure durch gegenseitige Zersetzung des phosphorsauren Calciums mit andern Salzen hat Liebig (Annal. der Chem. und Pharm., Bd. 109, p. 11 ff.) aufmerksam gemacht, indem er nachwies, daß die kleine Menge schwefelsauren Ammoniums im Peru-Guano die allmälige Umsetzung des darin reichlicher vorhandenen oxalsauren Ammoniums mit dem phosphorsauren Calcium des Guanos zu oxalsaurem Calcium und phosphorsaurem Ammonium vermittelt, indem durch das schwefelsaure Ammonium zunächst etwas phosphorsaures Calcium gelöst und dadurch der Einwirkung des oxalsauren Ammoniums zugänglich gemacht wird; durch Zusatz von etwas Schwefelsäure oder einer andern Säure zum Guano bis zu deutlich eingetretener saurer Reaction läßt sich die Umsetzung so beschleunigen, daß sie in wenig Stunden vollendet ist. Außer dem phosphorsauren Calcium kommt als Bestandtheil (hauptsächlich erst durch den Dünger hineingebracht) das phosphorsaure Ammonium-Magnesium, $PO_4 \, Mg \, NH_4 + 6 \, H_2O$, in Frage; dasselbe verlangt, nach Fresenius, von reinem Wasser ungefähr 15300 Theile zu seiner Auflösung, von ammoniakhaltigem 44600, von salmiakhaltigem 7548, von salmiak- und ammoniakhaltigem 15627 Theile. Am wenigsten sind bis jetzt noch aufgeklärt die Löslichkeitsverhältnisse der phosphorsauren Eisenoxyde unter den besonderen im Boden obwaltenden Umständen. Nach den Erfahrungen über die ausgezeichnete Wirksamkeit des mit Eisenvitriol desinficirten Kloakendüngers ist kaum daran zu zweifeln, daß die Befürchtung, es werde durch diese Behandlung die Phosphorsäure unlöslich und somit unthätig gemacht, unbegründet sei.

Von der mechanischen Absorption der in Lösung befindlichen phosphorsauren Salze des Bodens durch dessen erdige Gemengtheile wird später beim Thon die Rede sein.

Das Vorhandensein der Phosphorsäure im Meere, ebenso im Wasser der Seen, Flüsse, Bäche 2c. spricht sich schon in der Vegetation, welche auf das Schöpfen der Nahrung aus diesen Gewässern ausschließlich angewiesen ist, deutlich genug aus, wenn auch häufig der Procentgehalt des Wassers an Phosphorsäure zu klein ist, um in einem nicht sehr großen Abdampfungsrückstande des Wassers quantitativ bestimmt werden zu können. Bei Wässern, welche zur Wiesenberieselung dienen, hat man in einzelnen Fällen den Berieselungseffekt mit einem deutlich nachweisbaren Gehalte an Phosphorsäure in Zusammenhang bringen zu dürfen geglaubt. In dem Wasser des Dnieper fand Guillemin auf 100,000

Gewichtstheile 0,4 phosphorsaures Calcium, Wurtz in dem Wasser des Delaware bei Trenton in New-Jersey 0,24 auf dieselbe Menge Wasser, Liebig im Kissinger Mineralwasser ungefähr 0,5, Röthe im Wasser verschiedener Röhrenbrunnen zu Augsburg 0,02 bis 0,4, Fresenius in einer Schwefelquelle zu Homburg 0,1.

§. 142. Ueber den Phosphorsäuregehalt der bekanntesten Düngemittel mögen folgende von Stöckhardt zusammengestellten Zahlen Auskunft geben:

Düngemittel	Phosphorsäure in 1000 Gewichtstheilen	Düngemittel	Phosphorsäure in 1000 Gewichtstheilen
Phosphorit	360—400	Menschliche Excremente, frisch	5—6
Gebrannte Knochen . . .	380—400	Flüssiges Blut	4—5
Verkohlte Knochen	300—330	Schafexcremente	4—5
Patagonischer Guano . . .	240—300	Verrotteter Stallmist, naß .	4—5
Gemahlene Knochen	220—240	Pferdeexcremente	3—4
Koprolithen	200—220	Schweineexcremente . . .	3—4
Peru-Guano	100—130	Guter Stallmist, naß . .	3—4
Angamos-Guano	80—90	Kuhexcremente	2—3
Fisch-Guano	80—130	Geringer Stallmist, naß . .	2—3
Taubenmist, trockner . . .	50—60	Frisches Fleisch gefallener Thiere	2—3
Trockne Substanz von Menschenurin	25—30	Menschlicher Urin	1—2
Trockne menschl. Excremente	18—24	Moose, trockne	4—6
Trockne Substanz von Blut	18—24	Buchenlaubstreu von älterem Laube	5—6
Oelkuchen	18—22	Desgl. v. frischgefallenem Laube	3—4
Malzkeime	12—14	Fichtennadelstreu	3
Trockne Substanz verrotteten Stalldüngers	12—16	Kiefernadelstreu	2
Desgl. frischen Stalldüngers	9—12	Streustroh	1—3
Getrocknetes Fleisch . . .	8—10	Heidekraut	1—2
		Sägespäne	0,5—2

In Mecklenburg, Pommern, Holstein, überhaupt dem Gebiete des norddeutschen Flachlandes, außerdem aber auch in andern Ländern werden die sogenannten Moder- oder Moddeerden sehr vielfach als Düngungsmaterial oder als Ergänzungsmittel des thierischen Mistes angewandt. Schulze hatte häufiger Gelegenheit, dergleichen Stoffe Zwecks ihrer Werthbestimmung für den Düngungszweck chemisch zu untersuchen und sich davon zu überzeugen, wie wenig rationell im allgemeinen bei der Wahl und Verwendung dieser Stoffe verfahren wird. Sowohl dem Ursprunge wie dem Werthe nach bieten sie die mannigfaltigsten Abstufungen von wahrhaft gehaltvollem Düngungsmaterial bis zu völlig werthloser oder sogar schädlicher Masse dar. Der Phosphorsäuregehalt des Moders von torfiger Beschaffenheit war im allgemeinen nur gering und stand keineswegs im geraden, vielmehr häufig mehr im umgekehrten Verhältniß zur Stickstoffmenge. In 100 Gewichtstheilen einer solchen torfigen Substanz z. B. fand Schulze bei 2,3 (!) Stickstoffgehalt nur

0,03 Phosphorsäure; bei einer torfigen Wiesenerde von 0,48 Procent Stickstoff betrug dagegen der Phosphorsäuregehalt 3,6 Procent. Unter 27 verschiedenen Mergelarten variirte die Menge der Phosphorsäure von 0,6 bis zu 0,01 Procent herab.

Nicht unerwähnt dürfen hier bleiben die Untersuchungen über den Gehalt der Atmosphäre und ihrer Niederschläge an Phosphorsäure. Barral fand im Liter Regenwasser durchschnittlich 0,05 und 0,09 Milligramm Phosphorsäure, in dem auf dem Lande aufgefangenen Wasser etwas mehr als in dem zu Paris gesammelten. Es berechnet sich hiernach auf's Jahr 400 Gramm pro Hektare. Reinsch in Erlangen berechnet die im Jahre 1872 dort von einem Morgen Ackerland durch Regenwasser, Schnee, Thau und Einsaugung aus der Luft aufgenommenen mineralischen Substanzen auf mindestens 87 Pfund mit 34 Pfund phosphorsaurem Calcium und Magnesium, für das Jahr 1873 sogar auf 160 Pfund mit 46 Pfund phosphorsauren Salzen (!).

§. 143. Ueber das Vorkommen der Phosphorsäure in den Pflanzen ist schon beim Phosphor das Wichtigste besprochen, und möge hier nur zur Ergänzung noch Folgendes dienen. Die Vergleichung des Phosphorsäuregehaltes einer und derselben Pflanze nach ihren verschiedenen Entwickelungsstufen ergiebt, daß im allgemeinen, und in gewissem Grade mit dem Verhältniß des Gehaltes an eiweißartigen Stoffen Schritt haltend, jüngere Pflanzen und Pflanzentheile reicher an Phosphorsäure sind, als ältere, üppig gewachsene reicher als kärglich entwickelte. In ganz jungem Klee, in der Frühjahrsbelaubung der Bäume, in ganz jungen Getreide- und sonstigen Graspflanzen enthalten 100 Gewichtstheile trockner Substanz 1,5 bis 1,8, ja selbst bis zu 2 Theilen Phosphorsäure, d. i. ungefähr doppelt soviel, als die Samen derselben Pflanzen; zur Zeit der Blüthe ist der Phosphorsäuregehalt auf 0,5 bis 0,9 Procent vermindert. Noch mehr treten diese Unterschiede bei denjenigen Organen hervor, welche am Schlusse der Vegetationsperiode als für den Vegetationszweck ausgenutzt anzusehen sind, nämlich die Blätter und an einjährigen Gewächsen die Stengel, an mehrjährigen der holzige Theil des Stammes: in dem untern Theile des Halmes einer reifen Haferpflanze fand man die Phosphorsäuremenge vermindert auf 0,1 Procent, also auf $^1/_{17}$ der in dem jungen Halme enthalten gewesenen Menge; in den Herbstblättern der Bäume auf 0,2 bis 0,4 Procent, in einzelnen Hölzern, z. B. den Nadelhölzern, auf weniger als 0,1. Was an allen solchen Stoffen, welche den vitalen Processen in der Pflanze besonders dienstbar sind, also namentlich Phosphorsäure, in den jungen Organen beisammen war, differenciirt sich mit fortschreitender Entwickelung immer mehr nach den verschiedenen Theilen der Pflanze hin, so daß es sich zuletzt hauptsächlich in den Samen, verdickten Wurzelknollen, bei mehrjährigen Gewächsen in der innern Rinde zc. wieder findet, hier aber der Procentgehalt geringer erscheint als die absolute Menge, da die relative Menge der assimilirten organischen Substanz (Stärke, Oel zc.) bedeutend vergrößert ist. Gleichwie die jungen Organe die phosphorsäurereichsten sind, so entnimmt auch die ganze Pflanze in dem ersten

Theil ihrer Vegetationsperiode dem Boden eine relativ weit größere Menge Phosphorsäure, als innerhalb eines ebenso großen Zeitraums nach der Blüthe: wenn beim Getreide der Gesammtconsum an Phosphorsäure per Hektare 25 Kilogramm beträgt, so kommt hiervon auf die Zeit bis zum Schossen 10, von da bis zur Blüthe 9, von der Blüthe bis zur Reife nur 6.

In dem Körper der höheren Thiere sind die Knochen der hauptsächlichste Sammelherd der ihnen durch die Nahrung zugeführten Phosphorsäure. Nehmen wir dieselbe in runder Summe zu $^1/_4$ vom Gewicht der trocknen Knochensubstanz, und letztere 7 bis 12 Procent vom Gewichte des ganzen Thieres (relativ um so weniger bei einer und derselben Thierspecies, je mehr in dem Körper des betreffenden Individuums Fleisch und namentlich Fett angesammelt sind) betragend, so berechnet sich für 100 Pfund Körpergewicht ungefähr $2^1/_3$ Pfund Phosphorsäure. Ueber die rasche Zunahme der Knochenmasse bei jungen Thieren giebt u. a. Boussingault's Ermittelung dieses Verhältnisses an Schweinen Auskunft. Ein neugeborenes Schwein von 1,3 Pfund Gewicht hatte gegen 3 Loth Knochen (lufttrocken) mit etwas über $^1/_2$ Loth Phosphorsäure; ein acht Monate altes Schwein wog 121 Pfund; es hatte 5,8 Pfund Knochen mit 1,2 Pfund Phosphorsäure; ein $11^1/_2$ Monate altes von 135 Pfund hatte 6,8 Pfund Knochen mit 1,4 Pfund Phosphorsäure. Für das noch saugende junge Thier ist begreiflich der Phosphorsäuregehalt der Milch von großer Bedeutung: derselbe beträgt in der Kuhmilch 0,14 bis 0,24 Procent. Beim Vogel muß sich in dem bebrüteten Ei die Knochenerde des Embryo aus den betreffenden Elementarbestandtheilen des Eies bilden: die Kalkerde zum großen Theile aus der Schale, die Phosphorsäure aus dem was Eiweiß und Eidotter enthalten. Im Dotter ist die relativ größte Menge der Phosphorsäure, nämlich 1,057 Procent vom Gewicht desselben, im Eiweiß nur 0,0314 Procent (das Weiße eines Hühnereies wiegt ungefähr 35 Gramm, der Dotter 20 Gramm); der Phosphorsäuregehalt der Dotterasche beträgt 66 bis 71 Procent, der Eiweißasche nur 4,83 Procent. Wie reichlich die Phosphorsäureablagerung in einzelnen Fällen auch bei erwachsenen Thieren ist, davon bietet die zur Geweihbildung des Hirsches erforderliche Menge ein auffallendes Beispiel: dasselbe bildet sich binnen 14 bis 18 Wochen aus und enthält, wenn es vollendet ist und bei einem starken Hirsch 12 bis 14 Pfund wiegt, nicht weniger als $2^1/_2$ Pfund Phosphorsäure. Auch die Flüssigkeiten und Weichtheile des Körpers sind phosphorsäurehaltig: im Fleisch sind 0,66 bis 0,7 Procent, in der Fleischflüssigkeit 0,48, im Blute 0,4 bis 0,5 (die Blutasche enthält ungefähr 7,5 Procent), im Sperma 1,5.

Die statischen Verhältnisse von der durch den Thierkörper in der Nahrung eingenommenen Phosphorsäure gegen die theils im Körper verbleibende, theils in den Secreten und Excreten wieder abgegebene, bieten vielfach wichtige Gesichtspunkte dar. Auch bei Thieren, die noch im Wachsen begriffen sind, ist es immer nur ein verhältnißmäßig kleiner Theil, welcher zur Ausbildung der Knochen ꝛc. verwendet wird; die

meiste Phosphorsäure der Nahrungsmittel ist in den flüssigen und festen Entleerungen nachweisbar, und die in diesen enthaltene Menge läßt sich daher aus dem Phosphorsäuregehalt der Nahrung annähernd berechnen; das direkte Beobachtungsresultat stimmt mit der Rechnung überein. Angaben über den Gehalt des Harns und der festen Excremente sind nur werthvoll unter der Voraussetzung, daß die Nahrung des betreffenden Thieres von einer bestimmten durchschnittlichen Zusammensetzung sei. Insofern aber die Voraussetzung nicht zutrifft, werden auch jene Zahlenausdrücke für die Phosphorsäureprocente der Entleerungen und die Gesammtmenge von Phosphorsäure, welche auf den Harn resp. die Excrete eines Thieres für einen bestimmten Zeitraum kommen, andere sein. Beim Menschen und bei den Omnivoren unter den Thieren, ebenso bei den Carnivoren, geht ein großer Theil der Phosphorsäure durch den Harn ab, bei den Pflanzenfressern ist der Harn arm daran, und ist daher den festen Excreten in dieser Beziehung der größere Düngerwerth beizulegen.

In Bezug auf das Vorkommen der Phosphorsäure in der Natur ist noch im allgemeinen zu bemerken, daß sie nur in der dreibasischen Modification bisher aufgefunden ist.

§. 144. Es giebt verschiedene Arten von Phosphorsäure, welche sich in einander überführen lassen. Die gewöhnliche (auch wohl dreibasische genannte) Phosphorsäure bildet sich durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure, oder durch Zersetzung von Phosphorchlorid mit Wasser, oder durch Zersetzung eines dreibasisch phosphorsauren Salzes, z. B. der Knochenerde, mit Schwefelsäure, oder durch längere Einwirkung feuchter atmosphärischer Luft auf die hierbei aus dem Phosphor zuerst gebildete phosphorige Säure rc. Die Darstellung beruht auf einer oder der andern dieser Entstehungsweisen. Um als reines Präparat zu dienen, wird die wässerige Lösung dieser Säure gewöhnlich mittelst Salpetersäure dargestellt. Damit hierbei die Einwirkung nicht zu stürmisch und für den Experimentator gefährlich sei, wendet man eine Salpetersäure von nur 1,2 spec. Gewicht an. 10 bis 12 Theile einer solchen Salpetersäure werden in einer tubulirten Glasretorte mit 1 Theil Phosphor erhitzt; nachdem der Phosphor geschmolzen ist, macht sich die begonnene Einwirkung alsbald sichtbar durch reichliche Entwickelung von Untersalpetersäuredampf; die bei fortgesetztem mäßigem Sieden übergehenden Säuredämpfe verdichten sich in der kalt gehaltenen Vorlage; ist etwa die Hälfte übergegangen, so gießt man den Inhalt der Vorlage in die erkaltete Retorte zurück, erwärmt diese wieder und fährt mit dem Erhitzen fort, so lange sich noch Einwirkung zeigt; die Flüssigkeit wird darauf in einer Abdampfschale von echtem Porzellan über freiem Feuer eingedampft, bis alle Salpetersäure verflüchtigt ist; während des Eindampfens wiederholt sich bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit die Bildung rother Dämpfe in Folge der Einwirkung der Salpetersäure auf phosphorige Säure, welche noch nicht zu Phosphorsäure oxydirt war, und später findet nochmals eine an stürmischer Entwickelung von Stickoxyd sichtbare Reaction statt, welche man von der Zersetzung einer gebildet

gewesenen Verbindung von Phosphorsäure mit salpetriger Säure herleitet. Die zurückbleibende syrupconsistente Säure hat das spec. Gewicht 1,88 und wird durch Verdünnen mit Wasser auf den bestimmten, z. B. für die Anwendung zu arzneilichen Zwecken vorgeschriebenen Concentrationsgrad gebracht. Gewisse Verunreinigungen, von den angewandten Materialien, z. B. von dem Schwefelsäuregehalte der Salpetersäure oder dem Arsenikgehalte des Phosphors herrührend, lassen sich durch die betreffenden Reagentien leicht erkennen und entfernen. Etwaige durch unvollkommene Oxydation noch zurückgebliebene phosphorige Säure verräth sich durch ihre reducirenden Wirkungen und macht erneutes Erhitzen mit etwas Salpetersäure nöthig.

Wo ein geringer Gehalt von Kalk und Magnesia die Anwendung nicht beeinträchtigt, z. B. Zwecks Bereitung phosphorsaurer Salze, geschieht die Darstellung der Phosphorsäure wohlfeiler aus gebrannten Knochen, wobei die bereits pag. 233 f. angestellten Betrachtungen maßgebend sind: es werden 10 Theile weißgebrannte Knochen in einem Gefäße, dessen Wandungen der Einwirkung der Säure widerstehen (Porzellan, Steinzeug, mit Blei ausgekleidetes Holz) mit 30 bis 40 Theilen Wasser übergossen, dazu 9 bis $9\frac{1}{2}$ Theile käufliche concentrirte Schwefelsäure gesetzt, das Gemisch öfter umgerührt, nach 24 Stunden fernere 50 bis 60 Theile Wasser zugesetzt, das Ganze einige Tage in gelinder Wärme digerirt, darauf unter häufigem Rühren zum Kochen erhitzt; von dem nun hauptsächlich aus Gyps und freier Phosphorsäure bestehenden Brei wird der Gyps durch Filtration, Abpressen und Auswaschung abgeschieden; die klare Lösung, welche neben der Phosphorsäure noch viel Gyps enthält, wird zur Syrupsconsistenz abgedampft und concentrirte Schwefelsäure tropfenweise zugesetzt, so lange sich noch Gyps abscheidet, der bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure in der concentrirten Flüssigkeit fast unlöslich ist. Das durch den abgeschiedenen Gyps wieder breiig gewordene Gemisch wird wieder auf's Filter gebracht, abgepreßt und ausgewaschen, das Filtrat in gleicher Weise wie zuvor wiederholt behandelt, bis sich auf Zusatz von Schwefelsäure zu der concentrirten Flüssigkeit kein Gyps mehr abscheidet und der Kalk nun so vollständig, wie es sich erreichen läßt, abgeschieden ist. Aus der stark abgedampften Flüssigkeit scheidet sich, wenn sie längere Zeit steht, saures phosphorsaures Magnesium krystallinisch ab. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wird zuletzt in Platingefäßen abgedampft, bis alle Schwefelsäure daraus verflüchtigt ist. Auch durch Zusatz des zwei- bis dreifachen Volums Weingeist von 85 Procent Tralles kann aus der bis zur Syrupsconsistenz verdampften rohen Phosphorsäure der Gyps gefällt werden; von dem Filtrate wird der Alkohol aus einer Retorte abdestillirt. Die Phosphorsäure ist auf diese Weise aber nur schwer zu reinigen, deshalb wird sie fast nur nach der ersteren Methode dargestellt.

Die Phosphorsäure bildet harte, durchsichtige Krystalle (vier- und sechsseitige geschobene Prismen), welche an der Luft rasch Wasser anziehen und zu einer dicken, farblosen Flüssigkeit zerfließen; auch in Alkohol lösen sich diese Krystalle in jedem Verhältniß. Beim Erhitzen bis über 160°

beginnt die Phosphorsäure Wasser zu verlieren und sich dabei allmälig in Pyrophosphorsäure zu verwandeln, welche bei weiterem Erhitzen in Metaphosphorsäure übergeht. Die farblose wässerige Lösung reagirt und schmeckt stark sauer, coagulirt aber Eiweiß nicht. Mit Barytwasser giebt sie keinen Niederschlag; neutrale Silberlösung bringt in der Lösung ihrer Salze einen dottergelben Niederschlag hervor, der in Säuren, auch in Essigsäure und Phosphorsäure, und in Ammoniak löslich ist Mit molybdänsaurem Ammonium geben alle ihre Salze in saurer Lösung einen gelben körnigen Niederschlag. Letzteres Verhalten wird sehr viel zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure benutzt, und zwar überall da, wo Eisen- oder Thonerdeverbindungen zugegen sind.

Die Phosphorsäure ist, wie schon aus der Formel (PO_4 H_3) ersichtlich, eine starke dreibasische Säure, so daß sie mit jedem Metalle drei verschiedene Salze bilden kann, je nachdem 1, 2 oder alle 3 Wasserstoffatome durch ein einwerthiges Metallatom vertreten sind. Bezeichnen wir mit M ein einwerthiges Metall, so würde PO_4 M_3 die Formel für das neutrale, PO_4 HM_2 für das einfachsaure und PO_4 H_2 M die Formel für das zweifachsaure Salz sein. Aehnlich sind die Formeln für die Salze der mehrwerthigen Metalle; so haben z. B. die drei Calciumsalze der Phosphorsäure die Zusammensetzung $(PO_4)^2$ Ca_3, PO_4 H Ca und $(PO_4$ $H_2)^2$ Ca.

Unter den neutralen basischen Salzen der Phosphorsäure sind nur die Alkalisalze in Wasser löslich; die Lösungen der einfachsauren Alkalisalze (repräsentirt durch das gewöhnliche phosphorsaure Natrium) reagiren schwach alkalisch, die neutralen stark alkalisch. Die neutralen und einfachsauren Salze der Phosphorsäure mit den Metallen der alkalischen Erden und den Schwermetallen sind in Wasser unlöslich oder schwerlöslich, lösen sich aber leicht in verdünnten Mineralsäuren, viele auch in Phosphorsäure und organischen Säuren. Bei hinreichender Verdünnung der zur Lösung dienenden Mineralsäuren lösen 2 Aeq. Säure 1 Aeq. des neutralen Salzes; es bilden sich 2 Aeq. neutrales Salz der angewandten Säure und 1 Aeq. zweifach phosphorsaures Salz. Für analytische Zwecke wichtig ist die Unlöslichkeit des phosphorsauren Eisenoxyds und der phosphorsauren Thonerde in Essigsäure gegenüber der Löslichkeit des aus verdünnter Lösung gefällten phosphorsauren Calciums und Magnesiums; in essigsaurem Eisenoxyd, ebenso essigsaurer Thonerde, ist das phosphorsaure Eisenoxyd löslich, nicht in essigsaurem Eisenoxydul. Vermischt man die Lösung von phosphorsaurem Alkali mit der Lösung eines Metallsalzes, so verschwindet häufig der zuerst entstandene Niederschlag, wenn ein Ueberschuß des Metallsalzes hinzukommt, erscheint aber wieder beim Erhitzen der Flüssigkeit und verschwindet beim Erkalten wieder, während letzteres bei den entsprechenden Fällungen der Pyrophosphorsäure nicht der Fall ist.

Von den in Wasser unlöslichen phosphorsauren Salzen sind manche bei Gegenwart von Alkali- namentlich Ammoniaksalzen, mehr oder minder löslich, weshalb sie in freier Säure gelöst, durch deren Uebersättigung mit Ammoniak nicht oder nur unvollständig gefällt werden. Auf der

Existenz von unlöslichen Salzen beruht es wahrscheinlich, daß, wenn man Pflanzensamen und andere organische Körper mit ähnlicher Zusammensetzung der darin enthaltenen mineralischen Bestandtheile verkohlt, beim Behandeln der feinzerriebenen Kohle mit Wasser selbst beim Kochen ein großer Theil des Alkalis unextrahirt bleibt.

Unter den unlöslichen phosphorsauren Salzen werden einige, z. B. das Magnesium- und Eisenoxydsalz, durch Glühen mit Alkalihydrat vollständig zersetzt, während bei anderen, z. B. dem phosphorsauren Calcium, diese Zersetzung sehr unvollständig ist. Zu den für die Erkennung und quantitative Bestimmung der Phosphorsäure wichtigen Verbindungen gehört das durch seine Schwerlöslichkeit und Krystallinität ausgezeichnete phosphorsaure Ammonium-Magnesium, $PO_4\,Mg\,NH_4 + 6\,H_2\,O$, sowie der schon genannte gelbe Niederschlag, den molybdänsaures Ammonium in den sauren Lösungen der phosphorsauren Salze hervorbringt.

§. 145. Die Pyrophosphorsäure $P_2\,O_7\,H_4$. Sie entsteht, wie schon bemerkt, beim Erhitzen der Phosphorsäure auf 200—300°. In der Natur kommt sie nicht vor; der Agriculturchemiker hat aber schon darum Veranlassung, sich für sie zu interessiren, weil ihre Salze sich bei der Einäscherung organischer Körper bilden können, und weil man bei den zu agronomischen Zwecken auszuführenden analytischen Operationen ihr häufig begegnet. Sie erscheint als farblose, undurchsichtige krystallinische Masse, die sich in Wasser leicht löst.

Im reinen Zustande hält sich die wässerige Lösung der Pyrophosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit unverändert, beim Erhitzen geht sie bald in Phosphorsäure über. Gegenwart von Säuren beschleunigt nach Maßgabe ihrer Concentration diese Umwandlung. Ueberschüssige Alkalien verlangen hierzu Erhitzung des trockenen Gemisches bis zum Schmelzen. Bei allen quantitativen Bestimmungen von Phosphorsäure in Aschen und anderen Produkten, welche Pyrophosphorsäure enthalten, ist es nöthig, sie zuvor durch geeignete Behandlungsweise des Gemisches (durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit überschüssigem Alkali ꝛc.) in Phosphorsäure umzuwandeln.

Die Verbindungen der Pyrophosphorsäure mit den Alkalien sind in Wasser löslich, diejenigen mit den Erdmetallen und schweren Metallen sind sehr wenig in reinem Wasser, viele derselben aber, darunter das Magnesium-, Blei-, Eisen- und Aluminiumsalz in überschüssigem pyrophosphorsaurem Alkali löslich. Zu den Reactionen, durch welche sich die Pyrophosphorsäure von der Phosphorsäure unterscheidet, gehört, daß erstere eine mit Salmiak und freiem Ammoniak versetzte Lösung eines Magnesiumsalzes nicht fällt, oder nur einen schwachen, in viel Wasser löslichen Niederschlag damit giebt, während für die Phosphorsäure die vollständige Fällbarkeit durch ammoniakalische Magnesiumlösung charakteristisch ist. Aehnlich ist auch der Unterschied in dem Verhalten beider Säuren gegen ammoniakalische Baryum- und Calciumlösungen. Ihre Lösung giebt mit Silber einen weißen Niederschlag und fällt Eiweiß nicht.

Die Pyrophosphorsäure ist eine vierbasische Säure. Das bekannteste

Salz ist das beim Glühen des phosphorsauren Ammonium-Magnesiums zurückbleibende Magnesiumsalz, $P_2 O_7 Mg_2$.

§. 146. Die Metaphosphorsäure $PO_3 H$. Wird wässerige Phosphorsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand auf über 400° erhitzt, so entweicht Wasser, bis diese Verbindung gebildet ist, und auch bei mäßigem Glühen verliert die zu einer wasserklaren Flüssigkeit geschmolzene Säure keinen ferneren Antheil Wasser, sondern verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur unzersetzt. Die geschmolzene Metaphosphorsäure erstarrt beim Erkalten zu einer harten glasigen Masse (acidum phosphoricum glaciale), welche in Wasser gekocht, rissig wird, auch wohl in Stücke springt und sich allmälig löst. Die Auflösung bietet verschiedene Reactionen dar, wodurch die gelöste Säure sich von den beiden vorherbesprochenen verschieden zeigt: so namentlich darin, daß sie Eiweiß coagulirt; auch ist die Reaction gegen Pflanzenfarben erheblich weniger intensiv, als bei einer Lösung der anderen Phosphorsäuren gleicher Concentration, so daß es scheint, als ob dieses Verhalten der Basicität in gewissem Grade correspondire. Diese Säure ist auch in der durch Zerfließen des Phosphorsäureanhydrids an der Luft oder durch Auflösen desselben in kaltem Wasser gebildeten Flüssigkeit enthalten. Einige Zeit in wässeriger Lösung sich selbst überlassen, geht die Metaphosphorsäure in Phosphorsäure über, und zwar ohne daß sich Pyrophosphorsäure als Uebergangsstufe nachweisen läßt. Die Umwandlung wird durch Erhitzen, besonders aber bei Gegenwart von starken Säuren und in concentrirter Lösung sehr beschleunigt.

Schmilzt man glasige Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid mit einem gleichen Aequivalent eines Alkalis oder kohlensauren Alkalis, so zeigt die in der entstandenen Verbindung enthaltene Säure den einbasischen Charakter, ebenso wie die in wässeriger Lösung enthaltene Metaphosphorsäure durch Neutralisiren mit einer Basis ein Salz giebt, worin die Säure den einbasischen Charakter hat. Wird die Säure mit 2 Aeq. oder eins ihrer Salze mit 1 Aeq. Alkali geschmolzen, so entsteht pyrophosphorsaures, mit 3 Aeq. ein phosphorsaures Salz. Letzteres bildet sich auch stets, wenn überschüssiges Alkali oder kohlensaures Alkali vorhanden war; aus kohlensauren Alkalien wird dabei eine entsprechende Menge Kohlensäure ausgetrieben. Auch Oxyde der Schwermetalle lösen sich in metaphosphorsaurem Alkali auf; letzteres verhält sich überhaupt in höherer Temperatur gegen basische Oxyde wie eine Säure. Bei Löthrohrversuchen dient phosphorsaures Natrium-Ammonium (Phosphorsalz), $PO_4 H Na (NH_4) + 4 H_2 O$, als Mittel, gewisse Metalloxyde zu erkennen, indem es im Oehr eines Platindrahtes erhitzt, zunächst das Krystallwasser und das Ammoniak verliert, wodurch es zu saurem pyrophosphorsaurem Natrium, $P_2 O_7 H_2 Na_2$, wird; dieses verwandelt sich bei weiterem Erhitzen unter Wasserverlust in metaphosphorsaures Natrium, $PO_3 Na$, und giebt als solches mit Metalloxyden charakteristisch gefärbte Glasflüsse, wenn kleine Mengen der Oxyde in die vor dem Löthrohre geschmolzene Phosphorsalzperle gebracht werden. Gleich wie sich aus Metaphosphorsäure und deren Salzen, wenn sie mit einer entsprechenden

Menge Alkali zusammengeschmolzen werden, pyrophosphorsaure resp. phosphorsaure Salze bilden, so gehen letztere durch Erhitzen mit einer entsprechenden Menge Phosphorsäure in pyro- resp. metaphosphorsaure Salze über. Hieraus ist es erklärlich, wie in Aschen organischer Körper letztere beiden Salze enthalten sein können, wenn auch in der unverbrannten Substanz nur Phosphorsäure vorhanden war: die diese Umwandlung vermittelnde Phosphorsäure kann u. a. von phosphorhaltigem Fett herrühren. Ebenso wird umgekehrt, wenn in dem organischen Körper ein saures phosphorsaures Salz enthalten war, z. B. $PO_4\ H_2\ K$, oder ein solches, worin zwei Wasserstoffatome vertreten sind, bei der Einäscherung zunächst eine Umwandlung dieser Salze in meta- resp. pyrophosphorsaure bewirkt; sind aber daneben hinreichende Mengen von Alkalisalzen organischer Säuren vorhanden, welche für sich allein verbrannt kohlensaures Alkali geben, so kann letzteres Veranlassung sein, daß neutrales phosphorsaures Salz gebildet wird. Manche Pflanzensamen geben, wenn sie bei einer nicht bis zum Schmelzen der Salze gesteigerten Temperatur eingeäschert werden, eine Asche, worin neben pyrophosphorsaurem Kalium kohlensaures Kalium enthalten ist, während stärkere Hitze eine Asche giebt, die nur neutrales phosphorsaures Kalium enthält.

In der einbasischen Natur der Metaphosphorsäure liegt es begründet, daß sie keine sauren Salze bildet; sie giebt nur diese eine Reihe von Salzen, und man kennt auch keine basischen Verbindungen derselben. Ihre einzelnen Salze treten aber in eigenthümlichen Modificationen auf, sowohl was die physikalischen Eigenschaften als den Gehalt an Krystallwasser, die Zusammensetzung der Doppelverbindungen, welche sie bilden, und sonstige chemische Eigenthümlichkeiten betrifft.

Zu den Merkmalen, woran man Metaphosphorsäure von Pyrophosphorsäure unterscheidet, gehört, daß das metaphosphorsaure Silber in metaphosphorsaurem Natrium löslich ist, während das pyrophosphorsaure Silber, aus Silberlösung durch pyrophosphorsaures Natrium gefällt, sich in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natrium nicht auflöst.

§. 147. **Phosphorsäure-Anhydrid** $P_2\ O_5$. Man kennt bis jetzt nur eine Gewinnungsweise desselben, nämlich durch Verbrennung von Phosphor unter Ausschluß von Feuchtigkeit; weder aus den Hydraten noch aus ihren anderen Verbindungen läßt sich die Phosphorsäure wasserfrei abscheiden. Zur Darstellung in kleinem Maßstabe, um sie entstehen zu sehen, und ihre wichtigsten Eigenschaften studiren zu können, genügt es, daß man unter einer geräumigen, trockene Luft enthaltenden, mit ihrer Mündung auf eine Glasscheibe gestellten Glasglocke ein Stück abgetrockneten Phosphor, welches in einer flachen, auf der Glasscheibe stehenden Porzellanschale liegt, durch einen erhitzten Glasstab oder Metalldraht entzündet; das bei der Verbrennung des Phosphors sich bildende Phosphorsäureanhydrid erscheint zuerst als ein dicker, weißer Nebel; derselbe verdichtet sich aber schon gegen Ende der Verbrennung zu schneeartigen Flocken, welche niederfallen und sich auf der Glasscheibe als eine lockere weiße Schicht absetzen. Größere Mengen stellt man am besten

dar, indem man trockenes Sauerstoffgas durch ein weites, amorphen Phosphor enthaltendes Glasrohr leitet und durch stückweises Erhitzen des Rohres dafür sorgt, daß der Phosphor nach und nach in getheilten Portionen verbrennt; das Phosphorsäureanhydrid sammelt sich in einer an das Glasrohr angepaßten, hinreichend geräumigen kalten Vorlage an.

Dasselbe erscheint als amorphe, weiße, lockere Masse, ist selbst bei hoher Temperatur nicht flüchtig, wird an der Luft durch Wasseranziehung rasch klebrig feucht und zerfließt darauf. Vermöge seiner großen Affinität zum Wasser und der entsprechenden Wärmeentwickelung bei der Vereinigung beider Körper verursacht es in Wasser gebracht ein zischendes Geräusch, ähnlich einem glühenden Metall, welches abgelöscht wird; wasserhaltigen Verbindungen entzieht es das Wasser; aus manchen Verbindungen, welche Wasser nicht als solches, sondern nur den Elementen nach enthalten, entzieht es Wasserstoff und Sauerstoff in einer der Zusammensetzung des Wassers entsprechenden Menge, und wirkt dadurch namentlich auf organische Stoffe zersetzend, so daß neue Produkte sich bilden, z. B. aus Alkoholen Kohlenwasserstoffe 2c. Mit Kohle stark geglüht giebt es Phosphor und Kohlenoxyd, mit den elektropositiven Metallen (Kalium, Natrium, Zink, Eisen) Phosphormetall und phosphorsaures Metall. In kaltem Wasser löst es sich zu Metaphosphorsäure auf.

Die phosphorige Säure.

$PO_3 H_3$.

§. 148. Phosphorige Säure ist das Produkt der bei beschränktem Luftzutritt oder unter Ausschluß gesteigerter Temperatur stattfindenden, also überhaupt der verlangsamten Oxydation des Phosphors. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit ist dieser Vorgang von Ozon- und Nebelbildung begleitet, und ist in seinen Einzelnheiten, auch was die dabei stattfindende Lichtentwickelung 2c. betrifft, ohne ein näheres Eingehen auf die Ozonverhältnisse nicht verständlich. Da bei mangelnder Feuchtigkeit und bei gewöhnlicher Temperatur die Oxydation alsbald aufhört, bei Gegenwart von Feuchtigkeit und ungehemmtem Luftzutritt aber die gebildete phosphorige Säure sich allmälig zu Phosphorsäure oxydirt, so ist die auf diese Weise gewonnene wässerige phosphorige Säure nicht rein, sondern phosphorsäurehaltig. Das zweckmäßigste Verfahren zur Darstellung reiner phosphoriger Säure beruht auf der Zersetzung des Phosphorchlorürs mit kaltem Wasser. Die erhaltene wässerige Lösung wird eingedampft, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure. Die reine Säure bildet eine farblose, krystallinische, geruchlose Masse, welche sich sehr leicht in Wasser löst; sie reagirt stark sauer und wirkt auf den thierischen Organismus giftig. An der Luft verwandelt sie sich durch Aufnahme von Sauerstoff in Phosphorsäure. In höherer Temperatur zersetzt sie sich in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff. Gegen viele Oxyde verhält sie sich als kräftiges Reductionsmittel, so z. B. scheidet sie aus

Lösungen von Silbersalzen beim Erwärmen metallisches Silber ab. — Die Salze dieser wahrscheinlich zweibasischen Säure zersetzen sich beim Erhitzen meistens unter Wasserstoffentwickelung in pyrophosphorsaure Salze.

Das Phosphorigsäure-Anhydrid $P_2 O_3$ erhält man, indem man über gelinde erwärmten Phosphor, der sich in einem langen Glasrohre befindet, vollkommen trockene atmosphärische Luft in sehr langsamem Strome leitet, etwa mittelst eines Aspirators, aus welchem das Wasser tropfenweise ausfließt; in dem kälteren Theile des Rohres verdichtet sich das gebildete Anhydrid als weiße schneeartige Masse, welche an der Luft so begierig Wasser anzieht, daß sie sich bis zur Entzündung erhitzen kann. Bei Abschluß der Luft läßt es sich von einer Stelle des Glasrohres zur andern sublimiren; bei Luftzutritt erhitzt oxydirt es sich unter Erglimmen zu Phosphorsäure. In Wasser löst es sich unter Bildung von phosphoriger Säure.

Die unterphosphorige Säure.

$PO_2 H_3$.

§. 149. Phosphor giebt beim Erhitzen mit nicht zu verdünnter Lösung kaustischer Alkalien oder alkalischer Erden Phosphorwasserstoff und unterphosphorigsaures Salz. Durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung des durch Krystallisation rein dargestellten Baryum- oder Calciumsalzes erhält man eine Auflösung der freien Säure, welche im Wasserbade, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, eine syrupdicke farb- und geruchlose Masse liefert. Die concentrirte wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff. Gegen viele Oxyde erweist sich die Lösung als kräftiges Reductionsmittel. Die unterphosphorige Säure ist einbasisch. Ihre Salze sind in Wasser meistens leicht löslich und verwandeln sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in phosphorsaure Salze. Beim Erhitzen geben sie Wasser, Phosphorwasserstoff und pyrophosphorsaure Salze.

Das Arsen (Arsenik).

Zeichen: As, Atomgewicht = 75.

§. 150. Mit dem Namen Arsenik verbinden wir im gewöhnlichen Leben den Begriff eines dem organischen Leben feindseligen Stoffes. Dieser physiologische Charakter des regulinischen Stoffes und seiner meisten Verbindungen ist um so auffallender, als das Arsen dem der organischen Schöpfung so nahe befreundeten Phosphor in chemischer Beziehung am nächsten verwandt ist. Den Alten scheinen nur die Schwefelverbindungen des Arsens bekannt gewesen zu sein. Der Kenntniß des regulinischen

Arsens und der arsenigen Säure begegnen wir zuerst in den Schriften des arabischen Chemikers Geber aus dem 8. Jahrhundert unserer Zeitrechnung. Von den auf die Arsenverbindungen bezüglichen Untersuchungen der neueren Zeit sind besonders hervorzuheben diejenigen Mitscherlich's, welcher 1819 zuerst an den arsensauren und diesen correspondirend zusammengesetzten phosphorsauren Salzen den gründlichen Nachweis lieferte, daß, wo gleichartiger Zusammensetzung verschiedener Verbindungen gleiche Krystallform entspricht, diese Uebereinstimmung in der Form von der gleichen Zahl und Anordnung der Atome abhängig sei; ebenso die für die organische Chemie in gewisser Beziehung bahnbrechende Arbeit Bunsen's über das Kakodyl (Arsendimethyl), von welchem eine Sauerstoffverbindung, die Kakodylsäure, existirt, ausgezeichnet dadurch, daß sie, obschon in Wasser löslich und 56 Procent Arsen enthaltend, nicht giftig ist (?).

Da das Arsen das landwirthschaftliche Interesse nicht unmittelbar berührt, so beschränken wir uns hier auf eine kurze Uebersicht dessen, was für den Gesichtspunkt des allgemeinen chemischen Studiums von ihm und seinen unorganischen Verbindungen wissenswerth ist.

Es kommt in der Natur sehr verbreitet, an manchen Fundorten auch in großen Mengen vor, theils gediegen (im freien ungebundenen Zustande), theils mit Schwefel verbunden als Realgar und Auripigment, mit Sauerstoff verbunden als arsenige Säure, ferner als Arsensäure in Verbindung mit Calcium (Pharmakolith), Eisen und anderen Metallen, besonders aber auch ähnlich dem Schwefel und häufig in dessen Begleitung als Vererzungsmittel des Eisens, Kobalts, Nickels und anderer Metalle. Das Vorkommen kleinerer Mengen Arsen in Gesellschaft von Eisen ist ein so allgemeines, daß man wohl selten ein Eisenmineral antrifft, in welchem nicht wenigstens Spuren von Arsen enthalten sind. So namentlich zeichnen sich auch die Raseneisensteine und die eisenhaltigen Absätze der Quellwässer durch Arsengehalt aus, welches sich darin wahrscheinlich meistens als Arsensäure befindet. In den Eisenochern des Wiesbadener Mineralwassers hat man Arsenmengen gefunden, entsprechend 2,61 bis 3,88 Procent arseniger Säure, in denen von Alexisbad 0,033 bis 1,2998, von den eisenhaltigen Säuerlingen in Liebenstein 0,6128, von Driburg 0,0629, aus der erbohrten Badequelle von Rehme 0,9301, im eisenschüssigen Sprudelsteine von Karlsbad 3,72. Auch in Steinkohlen hat man Arsen gefunden. Das angebliche spurenweise Vorhandensein von Arsen in lebenden Organismen hat wenigstens als ein constantes und normales bei genauerer Prüfung nicht bestätigt werden können, obschon es nach den Verhältnissen seines Vorkommens im Mineralreiche (so namentlich auch im Boden) nicht unerwartet sein würde.

Wegen der vielfachen gewerblichen Anwendung, welche man vom Arsen und mehreren seiner Verbindungen macht, ist die Gewinnung desselben Gegenstand eines im großen betriebenen technischen Processes. Reguliniſches Arsen stellt man dar aus natürlich vorkommendem gediegenen Arsen (Scherbenkobalt) oder aus Arsenikkies durch Erhitzen in thönernen Röhren mit eben solcher Vorlage, in welcher das sublimirte

Arsen sich an eingelegten Eisenblechrollen absetzt. Es kommt im Handel unter dem Namen Scherbenkobalt, Fliegenstein, Cobaltum (nicht zu verwechseln mit dem Kobaltmetall) vor.

Man kennt zwei allotrope Modificationen des Arsens, eine amorphe und eine krystallinische. Das amorphe bildet eine schwarze glasglänzende Masse von 4,71 spec. Gewicht und bildet sich, wenn die Dämpfe des krystallinischen auf 210—230° abgekühlt werden. Das krystallinische Arsen erinnert durch seine hell-stahlgraue Farbe und seinen Glanz, der besonders deutlich auf der frischen Bruchfläche hervortritt, ganz an ein eigentliches Metall. Die derben Stücke sind spröde und pulverisirbar, von blättrigem oder körnigem, krystallinischem Gefüge. Ausgebildete Krystalle, gewöhnlich spitze Rhomboëder, gehören dem hexagonalen Systeme an. Bei Abschluß der Luft erhitzt, verdampft das Arsen ohne zu schmelzen; geschieht dies in kleinerem Maßstabe, z. B. in einem engen Glasrohr, so verdichtet sich der Dampf oberhalb der erhitzten Stelle des Rohrs als dunkler glänzender Spiegel, dessen starkes Hervortreten die Erkennung des Vorhandenseins sehr kleiner Mengen Arsen möglich macht. Das spec. Gewicht des krystallinischen Arsens ist = 5,727, des Dampfes = 10,39. — An feuchter Luft verliert das Arsen seinen metallischen Glanz und bedeckt sich in Folge von Oxydation mit einer schwarzgrauen Schicht. In luftfreiem Wasser, ebenso in Alkohol und andern Flüssigkeiten, welche nicht chemisch auf das Arsen wirken, ist es unlöslich; in lufthaltigem Wasser oxydirt es sich allmälig zu arseniger Säure und löst sich nach Maßgabe der Löslichkeit dieser Verbindung. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht afficirt; in Salpetersäure aber löst es sich beim Erwärmen, indem es dabei, je nach dem Concentrationsgrade derselben und der Dauer der Einwirkung, sich zu Arsenigsäure-Anhydrid oder zu Arsensäure oxydirt. Letztere bildet sich auch beim Kochen von Arsen mit Königswasser (einem Gemische von Salzsäure und Salpetersäure). Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Arsen unter Entwickelung von schwefliger Säure in Arsenigsäure-Anhydrid. Beim Kochen mit concentrirten Alkalilösungen löst sich Arsen unter Wasserstoffentwickelung, indem sich arsenigsaures Alkali bildet. An der Luft erhitzt verbrennt Arsen mit bläulicher Flamme zu Arsenigsäure-Anhydrid; geschieht die Verbrennung unter starker Erhitzung, aber bei beschränkter Sauerstoffeinwirkung, wie es z. B. der Fall ist, wenn ein Stückchen Arsen auf Kohle liegend von dem inneren Theile der Löthrohrflamme getroffen wird, so verbreitet sich ein penetranter knoblauchartiger Geruch. — Das regulinische Arsen wirkt, in den thierischen Körper gebracht, nur in dem Maße, wie es sich oxydiren kann oder an der Oberfläche schon vorher oxydirt war, giftig.

§. 151. In seinen Verbindungen verhält sich das Arsen, dem Phosphor ähnlich, theils drei- theils fünfwerthig; Sauerstoffverbindungen desselben sind aber nur zwei bekannt: die arsenige Säure und die Arsensäure.

Die arsenige Säure $As\,O_3\,H_3$ ist im freien Zustande nicht darstellbar; sehr bekannt dagegen ist das Arsenigsäure-Anhydrid $As_2\,O_3$.

Dies ist diejenige Verbindung, welche im gewöhnlichen Leben als Arsenik bezeichnet wird. Man erhält es im großen beim Rösten arsenhaltiger Erze in mehlartigem, fein vertheiltem Zustande, indem die hauptsächlich aus ihm und Schwefligsäure-Anhydrid bestehenden Dämpfe durch gemauerte Kanäle, sogenannte Giftfänge, geleitet werden, in denen das Arsenigsäure-Anhydrid sich absetzt. Durch einen Sublimationsproceß, wobei die aus einem erhitzten eisernen Kessel entweichenden Dämpfe des Anhydrids sich in ringförmigen eisernen Aufsätzen zu einer zusammengebackenen glasigen Masse verdichten, wird es gereinigt und in dieser Form oder pulverisirt in den Handel gebracht. Die so gewonnene glasige Masse ist unkrystallinisch und kann als besondere Modification gelten, da sie in ihren physikalischen Eigenschaften mehrfach von der krystallinischen abweicht. Sie ist härter als das krystallinische Anhydrid, im Gegensatze zu diesem schmelzbar, in kaltem Wasser etwas löslicher, übertrifft dasselbe auch im spec. Gewicht; dasselbe ist bei der glasigen Modification = 3,738, bei der krystallinischen = 3,699. Erstere, sich selbst überlassen, wird, indem sie in den krystallinischen Zustand übergeht, undurchsichtig und nimmt ein porzellan- oder emailartiges Ansehen an. Dieser Uebergang ist mit dem Freiwerden von 1331 Wärmeeinheiten, und wenn er in salzsaurer Lösung stattfindet, mit einer Lichtentwickelung verbunden, welche man an jedem aus der heißen Lösung beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle bemerkt. Die Umwandlung in den krystallinischen Zustand wird durch kochendes Wasser, noch mehr durch Aetzammoniak beschleunigt. Je nach den Bedingungen, unter welchen das Arsenigsäure-Anhydrid krystallisirt, ist seine Krystallform entweder die regulär-oktaëdrische oder die rhombisch-prismatische. Erhitzt man ein Körnchen des Anhydrids in dem zu einer Spitze verjüngten zugeschmolzenen Ende eines Glasrohrs, so verflüchtigt es sich, und der Dampf verdichtet sich oberhalb zu einem weißen Sublimat kleiner glänzender Krystalle, an denen man mittelst der Lupe die oktaëdrische Form unterscheidet. Das spec. Gewicht des Dampfes ist = 13,85. In Wasser löst sich die krystallinische Modification schon darum, weil sie nur schwer benetzt wird, sehr langsam; andauernd damit in Berührung, ist ein Theil in 75 Theilen kalten oder in 10 bis 11 Theilen kochenden Wassers löslich. Gegenwart von Salzsäure steigert die Löslichkeit; aus einer heißen Lösung in Salzsäure erhält man beim langsamen Erkalten schöne Oktaëderkrystalle, ebenso aus einer Lösung in wässerigem Ammoniak. In Kali- und Natronlösung ist das Arsenigsäure-Anhydrid leicht löslich unter Bildung von arsenigsaurem Alkali. Durch Erhitzen mit Kohle wird es leicht reducirt; auf der Bildung des Arsenspiegels in einem zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohre, worin man diesen Versuch ausführt, beruht eines der vorzüglichsten Erkennungs- und Nachweisungsmittel kleiner Mengen der festen Substanz. — Die arsenige Säure zeigt sich als schwache drei- und einbasische Säure. Durch Unlöslichkeit ausgezeichnet sind das Eisen- und Magnesiumsalz; daher sind Eisenhydroxyd und schwach gebrannte Magnesia wirksame Mittel bei Arsenvergiftungen. Die löslichen Salze geben mit Silber einen gelben, mit Kupfer einen grünen Niederschlag. Durch oxydirende Mittel werden

die Salze leicht in arsensaure Salze umgewandelt und können aus diesem Grunde reducirend wirken.

Unter den Arsenverbindungen ist es in den meisten Fällen das Arsenigsäure-Anhydrid, dessen stark giftige Wirkung auf den thierischen Organismus dem Arsen eine so ominöse Bedeutung gegeben hat. Indem wir die gerichtliche medicinische Seite dieses Gegenstandes unberührt lassen, sei hier nur erwähnt, daß geringe Mengen des Giftes, besonders im aufgelösten, also den Uebergang in die Blutcirculation begünstigenden Zustande genügen, ein Thier zu tödten, und zur Tödtung nicht ausreichende kleinere Mengen wenigstens den Gesundheitszustand stark erschüttern. 2 Gramm in Wasser gelöst genügen, ein Pferd zu tödten; die kräftigsten Hunde sterben binnen 20 bis 30 Stunden, wenn ihnen 0,1 Gramm des Giftes feingepulvert unter die Haut applicirt wird. Das vom Magen und Darmkanal oder von der Haut aus in die Blutcirculation übergegangene Gift läßt sich in allen Organen des Körpers, besonders den blutreicheren nachweisen; erfolgt nicht der Tod, so wird es nach und nach durch den Urin wieder ausgesondert. — Die Benutzung des Giftes zur Vertilgung von Ratten und Mäusen und anderem Ungeziefer ist allgemein bekannt; bei der Anwendung ist aber stets große Vorsicht geboten, damit nicht, wie schon häufig geschehen, Unglücksfälle dadurch herbeigeführt werden.

Gegenüber den Erfahrungen über die tödtlich giftigen Wirkungen des Arseniks ist es eine auffallende, aber hinreichend constatirte Thatsache, daß der menschliche und thierische Organismus an den regelmäßigen und dauernden täglichen Genuß des Arsenigsäure-Anhydrids durch allmälige von kleinsten Mengen beginnende Steigerung der Dosis gewöhnt werden kann, und dadurch anstatt eintretender Vergiftungssymptome unter Umständen sogar den Typus erhöhter Lebensturgescenz erhält. In Gebirgsgegenden Steiermarks und anderer Länder giebt es Personen, bei denen die Dosis bis zu täglich mehreren Granen des Giftes gesteigert ist; sie sollen dabei ein gesundes Ansehen besitzen und zu freieren Athembewegungen beim Bergsteigen disponirt sein. Ueber ähnliche Wirkungen will man an Pferden vielfach Beobachtungen gemacht haben.

Daß die arsenige Säure auch dem vegetabilischen Leben feindlich sei, ist durch direkte vielfach darüber angestellte Beobachtungen erwiesen. Die Ertödtung der Vegetation in der Nähe von Hüttenwerken, von denen Arsenigsäuredämpfe sich in die Atmosphäre verbreiten, könnte von der gleichzeitig auftretenden schwefligen Säure herzuleiten sein. Giebt man aber einer Pflanze Gelegenheit, durch die Wurzeln eine wässerige Lösung der Säure zu absorbiren, so treten sehr bald in allen Theilen derselben die Vergiftungssymptome ein, und meistens stirbt sie schon in den nächsten Tagen ab. — Wenn das Arsenigsäure-Anhydrid als Schutzmittel gegen das Brandigwerden des Weizens dient, indem man das Saatkorn damit anbeizt, so leistet es für diesen Zweck nicht mehr als Kalk und Kupfervitriol, und ebenso wie bei diesen Mitteln mag eine Erklärung darin zu finden sein, daß es die dem Samen anhaftenden oder im Boden mit ihm in Berührung kommenden Brandpilz-Sporen ertödtet.

Die Arsensäure AsO_4H_3 bildet sich beim Erhitzen von Arsenigsäure-Anhydrid mit concentrirter Salpetersäure oder Königswasser, auch, wenn man Chlor durch Wasser leitet, in welchem Arsenigsäure-Anhydrid suspendirt ist, und die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet. Verdampft man ihre wässerige Lösung bis zur dickflüssigen Consistenz, so scheiden sich aus diesem Syrup bei nicht über 15° steigender Temperatur allmälig rhombische Prismen oder Tafeln von der Zusammensetzung $AsO_4H_3 + \frac{1}{2}H_2O$ ab; dieselben zerfließen an feuchter Luft und verlieren bei 100° ihr Krystallwasser. Beim Eindampfen bis auf 180° scheiden sich aus der wässerigen Lösung harte glänzende Krystalle ab, die in ihrer Zusammensetzung, $As_2O_7H_4$, an die Pyrophosphorsäure erinnern. Läßt man beim Eindampfen der Arsensäurelösung die Temperatur auf 206° steigen, so verwandelt sich die Masse plötzlich unter Entwickelung von Wasserdämpfen in die weiße perlmutterglänzende und der Metaphosphorsäure entsprechende Verbindung AsO_3H. Diese letzteren beiden Verbindungen gehen beim Lösen in Wasser unter Wärmeentwickelung in Arsensäure über; ähnlich verhalten sich ihre Salze. Wird die Arsensäure auf eine der Glühhitze nahe Temperatur bis zum Schmelzen erhitzt, so entsteht das Arsensäure-Anhydrid, eine farblose oder weiße unkrystallinische Masse, welche sich in kaltem Wasser langsam, in heißem schnell zu Arsensäure auflöst. Bei starker Glühhitze zersetzt sich letzteres in Arsenigsäure-Anhydrid und Wasser. — Als Gift steht die Arsensäure der arsenigen Säure mindestens gleich und übertrifft sie wegen der größeren Löslichkeit jedenfalls in der Schnelligkeit der Wirkung.

§. 152. Von den Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff ist am bekanntesten der gasförmige Arsenwasserstoff AsH_3 (die Existenz einer festen Verbindung As_2H ist zweifelhaft). Derselbe ist dem Wasserstoffgase beigemengt, welches sich aus schwefelsäure- oder salzsäurehaltigem Wasser und Zink entwickelt, wenn Arsen oder eins seiner Oxyde mit zugegen ist. Ein annähernd reines Arsenwasserstoffgas erhält man durch Auflösen einer Legirung von gleichen Theilen Zink und Arsen in wässeriger Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Es ist ein farbloses, unangenehm knoblauchartig riechendes, höchst giftiges Gas von 2,695 spec. Gewicht; verdichtet sich bei — 40° zu einer farblosen Flüssigkeit; ist in Wasser wenig, in Terpentinöl reichlich löslich. Bei höherer Temperatur erleidet es eine vollständige Zersetzung in Wasserstoff und Arsen; dieses setzt sich als dunkler spiegelnder Ueberzug an der erhitzten Stelle eines Glasrohres ab, durch welches man ein arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas strömen läßt. Hierauf, sowie darauf, daß an einem in die bläulich weiße Flamme des Gasgemisches gehaltenen kalten Körper braunschwarze glänzende Flecken unverbrannten Arsens abgeschieden werden, beruht der Gebrauch des zur Entdeckung kleinster Mengen Arsens dienenden Marsh'schen Apparates.

In Naturalienkabineten, wo die Thierbälge zum Schutze vor Insektenfraß mit Arsenikſalbe bestrichen sind, bemerkt man nicht selten, namentlich wenn die Räume stark von der Sonne beschienen und längere Zeit nicht gelüftet sind, Knoblauchgeruch; derselbe rührt vielleicht von

Arsenwasserstoffgas her. Denkbar ist, daß letzteres sich auch in feuchten Zimmern mit arsenhaltigen grünen Tapeten (der grüne Farbstoff ist arsenigsaures Kupfer) entwickele, und neben den von der Tapete abgelösten, in der Luft suspendirten Staubtheilchen zu den bekannten Vergiftungserscheinungen beitrage, welche das Bewohnen grün tapezirter oder mit solchen Rouleaux versehener Zimmer herbeiführt.

§. 153. Arsen und Schwefel verbinden sich leicht direkt mit einander durch Zusammenschmelzen beider Elemente. Das Zweifach-Schwefelarsen, AsS oder As_2S_2, Realgar, auch Sandarach genannt, kommt als Mineral in gelbrothen, durchsichtigen Krystallen von 3,54 spec. Gewicht vor. Künstlich dargestellt durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile in den entsprechenden Verhältnissen ist es eine dunkelrothe spröde Masse mit glasartig muschligem Bruche. Es dient als Farbe und in der Feuerwerkerei (2 Realgar, 24 Salpeter und 7 Schwefelblumen sind ein gutes Weißfeuergemisch).

Dreifach-Schwefelarsen As_2S_3, Auripigment, Operment, Rauschgelb, kommt als Mineral vor, schöne goldgelbe Massen von körnig blättrigem Gefüge und 3,4—3,5 spec. Gewicht bildend. Künstlich erhält man es theils durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile im richtigen Verhältniß, theils auf nassem Wege durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine mit Salzsäure oder einer andern Säure versetzte Lösung von Arsenigsäure-Anhydrid. Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Präparat ist eine schöne gelbe amorphe Masse mit glasigem Bruche resp. ein citrongelbes Pulver, enthält vermöge der Art seiner fabrikmäßigen Bereitung (durch Zusammenschmelzen von Arsenigsäure-Anhydrid mit Schwefel) gewöhnlich viel Arsenigsäure-Anhydrid beigemischt und ist dann weit giftiger als wenn es frei von derselben ist. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer bräunlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder mit gelber Farbe erstarrt; stärker erhitzt verflüchtigt es sich und sublimirt. An der Luft erhitzt verbrennt es zu Schwefligsäure- und Arsenigsäure-Anhydrid. Mit Schwefelmetallen verbindet es sich zu Salzen, die den arsenigsauren analog zusammengesetzt sind; es löst sich daher leicht in Schwefelalkalien (Schwefelkalium, Schwefelammonium ꝛc.). Eine Verbindung von Schwefelcalcium mit Schwefelarsen ist in dem mit Wasser angerührten Rhusma, d. i. einem Gemisch von gebranntem Kalk mit Schwefelarsen, enthalten, welches als Enthaarungsmittel (u. a. für Gerbereizwecke) dient. Die hauptsächlichste Verwendung findet das Auripigment als Malerfarbe.

Die übrigen Verbindungen des Arsens sind nicht geeignet, unser Interesse in Anspruch zu nehmen.

Das Chlor.

Zeichen: Cl, Atomgewicht = 35,5.

§. 154. Der Entdecker des Sauerstoffs, Scheele, hat 1774 auch zuerst das Chlor und die hervortretendsten seiner Eigenschaften kennen

gelehrt. Nach der damaligen Phlogistontheorie nannte er es dephlogistisirte Salzsäure, welcher Name und Begriff natürlich mit jener Theorie fiel. Seine Entstehung aus der Salzsäure durch oxydirende Einwirkungen leitete auf die Vorstellung, daß es eine höhere Oxydationsstufe des Radicals der Salzsäure sei, welche, wie vermeintlich alle Säuren, für sauerstoffhaltig galt, nämlich als das Oxyd, oder vielmehr Oxydhydrat, jenes hypothetischen Radicals (des Muriaticums). Nachdem man aber viele vergebliche Versuche gemacht hatte, Sauerstoff sowohl in dem Chlor, wie in der Salzsäure und den vermeintlichen salzsauren Salzen direkt nachzuweisen, trat 1810 H. Davy mit der Ansicht hervor: das Chlor sei ein einfacher Körper, die Salzsäure eine sauerstofffreie Wasserstoffverbindung desselben, und die bis dahin für salzsaure Metalloxyde angesehenen Salze seien Verbindungen von Chlor mit Metall. Zugleich änderte er den bisherigen Namen oxydirte Salzsäure in Chlorium (nach dem die grüngelbe Farbe bezeichnenden griechischen Worte χλωρὸς) um, welche Bezeichnung, 1813 von Gay-Lussac zu Chlor abgekürzt, dem Stoffe sodann verblieb. Nach langem Widerstreben höchster Autoritäten in der Wissenschaft errang sich die Davy'sche Ansicht über die elementare Natur des Chlors erst 1821 den von da an nicht mehr bestrittenen Sieg.

Frei findet sich das Chlor nirgends in der Natur. In seinen Eigenschaften liegt es begründet, daß, wenn es bei irgend welchen Naturvorgängen, z. B. in vulkanischen Herden, sich bildete, es alsbald wieder chemisch gebunden werden würde. Sehr verbreitet sind einzelne Verbindungen desselben, besonders die Natriumverbindung oder das Kochsalz, Na Cl, welches, und nächst ihm Chlormagnesium und Chlorcalcium, einen Bestandtheil des Meerwassers ausmacht. Aus derselben Verbindung besteht das Steinsalz, ein zu mächtigen Lagern entwickeltes Glied verschiedener Gebirgsformationen. Kleinere Mengen Kochsalz und andere Chlorverbindungen sind überall verbreitet, wo sich organische Schöpfung findet, was schon aus dem steten Vorhandensein dieser Stoffe in allen Thieren und Pflanzen hervorgeht.

Wir verschaffen uns Chlor zu unseren chemischen Experimenten und zu technischer Verwendung durch eine Oxydationseinwirkung, welcher wir Salzsäure unterwerfen. Der Erfolg beruht darauf, daß der in der Salzsäure, H Cl, mit Chlor verbundene Wasserstoff durch Oxydation in Wasser verwandelt, und so das Chlor in Freiheit gesetzt wird. Als oxydirendes Agens dient meistens Braunstein, den wir der einfachen Betrachtung halber hier als reines Mangansuperoxyd, $Mn\,O_2$, ansehen wollen (der gewöhnliche Braunstein enthält stets verschiedene Beimengungen). Der bei der Behandlung von Braunstein mit Salzsäure stattfindende Proceß läßt sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{Mn\,O_2} + \underset{\text{Salzsäure}}{4\,H\,Cl} = \underset{\text{Manganchlorür}}{Mn\,Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2\,O} + \underset{\text{Chlor.}}{2\,Cl}$$

Man begünstigt die Einwirkung durch Erwärmen, am besten im Wasserbade. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu dem Chlorentwickelungsgemische bewirkt man, daß das Chlor aus der ganzen Salzsäure frei

und schwefelsaures Mangan gebildet wird. — Anstatt freie Salzsäure der oxydirenden Einwirkung von Braunstein zu unterwerfen, bedient man sich auch häufig, besonders bei der Darstellung des Chlors im großen zu technischem Behufe, eines Gemisches von Kochsalz, Schwefelsäure und Braunstein. Zu dem Zwecke übergießt man ein Gemenge von 5 Theilen Kochsalz und 5 Theilen Braunstein mit einer erkalteten Mischung von 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 6 Theilen Wasser und erwärmt gelinde. Der Proceß hierbei ist folgender:

$$\underset{\text{Braunstein}}{Mn\,O_2} + \underset{\text{Kochsalz}}{2\,Na\,Cl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,SO_4\,H_2} = \underset{\text{schwefels. Natrium}}{SO_4\,Na_2} + \underset{\text{schwefels. Mangan}}{SO_4\,Mn} + 2\,H_2\,O + 2\,Cl.$$

Das aus dem Gasentwickelungsgefäße, als welches bei Versuchen im kleineren Maßstabe ein hinreichend geräumiger Glaskolben dient, heraustretende Gas leitet man vermittelst des luftdicht eingepaßten Entbindungsrohres entweder unmittelbar in den Auffammlungsapparat, oder läßt es zuvor Zwecks der Reinigung von beigemengtem Salzsäuredampf ꝛc. durch Wasser gehen, welches sich in einer mit Sicherheitsrohr versehenen, dreifach tubulirten Flasche befindet, auch wohl, wenn es trocken sein muß, noch durch ein Chlorcalciumrohr. Die Erwärmung des Kolbens geschieht ebenfalls durch ein Wasserbad. Bedarf es einer langsamen und gleichmäßig andauernden Entwickelung des Chlors, so bedient man sich eines tubulirten Gefäßes, in dessen einem Tubulus das Entbindungsrohr, in dem andern ein Sicherheitstrichter eingepaßt ist; durch letzteren gießt man nach und nach in getheilten kleineren Portionen concentrirte wässerige Salzsäure. — Für die Auffammlung des Chlors im pneumatischen Apparate ist seine nicht unbeträchtliche Löslichkeit in Wasser ein Uebelstand, dem man dadurch möglichst begegnet, daß man entweder statt reinen Wassers eine Salzlösung nimmt, oder das Wasser in der pneumatischen Wanne auf mindestens 30° erwärmt hält, da die Löslichkeit in salzhaltigem oder erwärmtem Wasser eine geringere ist. Ueber Quecksilber läßt sich Chlor nicht auffangen, denn es verbindet sich direkt mit Metallen. Zu manchen Versuchen geschieht die Füllung von Gefäßen, in denen Chlor aufbewahrt werden soll, am zweckmäßigsten so, daß man das Entbindungsrohr auf den Boden des Gefäßes leitet; das aus der Mündung des Rohrs ausströmende Gas verdrängt wegen seines größern specifischen Gewichtes die Luft aus dem Gefäße nach oben, bis dieses ganz mit Chlor gefüllt, und nun mit einem gefetteten Glasstöpsel verschlossen wird. — Bei der Darstellung des Chlors und überhaupt bei allem Experimentiren mit demselben hat man für dichten Schluß aller Theile des Apparates zu sorgen und überhaupt zu veranstalten, daß das Gas vom Experimentator nicht eingeathmet werde.

§. 155. Das Chlor ist ein blaß grünlichgelbes Gas von scharfem durchdringendem Geruch. Sein spec. Gewicht ist = 2,453; 1 Liter wiegt bei 0° und 760^{mm} Barometerstand 3,1734 Gramm. Durch Erkalten auf — 40° oder durch Druck von 4 Atmosphären bei 15° wird es zu einer dunkelgelben in Wasser nur wenig löslichen Flüssigkeit von

1,38 spec. Gewicht verdichtet, welche bei den niedrigsten bis jetzt bekannten Kältegraden nicht erstarrt. Die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser ist bei + 8° am größten: 100 Volumina Wasser von dieser Temperatur lösen gegen 300 Vol. Chlor, woraus sich berechnet, daß eine solche concentrirte Lösung dem Gewichte nach 0,95 Procent Chlor enthält. Die Löslichkeit vermindert sich mit steigender Temperatur, so daß bei + 10° 258, bei 15° 236, bei 20° 215, bei 25° 195, bei 30° 175, bei 40° 136, bei 50° nur 109 Raumtheile gelöst werden, bei 100° gar nichts mehr. Unter + 8° bildet sich ein krystallinisches Hydrat des Chlors, welches bedeutend weniger löslich ist als das Gas, so daß bei 0° Wasser nur das $1\frac{1}{2}$fache seines Volums Chlor löst. Die wässerige Lösung (Chlorwasser, aqua chlorata oder aqua oxymuriatica) findet medicinische Anwendung und dient in manchen Fällen als Hülfsmittel der Uebertragung chemischer Wirkungen des Chlors auf andere Stoffe. Dem Lichte ausgesetzt verliert sie allmälig ihre Wirksamkeit, indem das Chlor durch das Licht befähigt wird, Wasser zu zersetzen, mit dessen Wasserstoff es sich verbindet, während das Sauerstoffgas abgeschieden wird — ein Vorgang, der an die Wirkung des Lichtes auf grüne Pflanzentheile erinnert. Dem Lichte ausgesetzt gewesenes Chlorwasser reagirt vermöge der darin befindlichen Chlorwasserstoffsäure sauer; Lackmuspapier wird davon erst geröthet und dann gebleicht, während es von frisch bereitetem Chlorwasser nur gebleicht wird. — Erkaltet Chlorwasser bis gegen 0°, oder kommt Chlor mit Wasser bei einer Temperatur unter + 8° in Berührung (wie es z. B. der Fall ist, wenn man während der kalten Jahreszeit in einem ungeheizten Raume Chlor in der pneumatischen Wanne über Wasser auffängt), so bildet sich das zuvor erwähnte dem Chlorgas ähnlich gefärbte Chlorhydrat, welches die Zusammensetzung $Cl + 5\,H_2O$ zeigt. Dasselbe zersetzt sich an der freien Luft bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Chlor und Wasser; unter erhöhtem Drucke verträgt es dagegen Erwärmung bis 35°, ohne sich zu zersetzen. In einem zugeschmolzenen Glasrohre von hinreichend starken Wandungen bis zu dieser Temperatur erwärmt, wird es flüssig und sondert sich in zwei Schichten, von denen die eine eine wässerige Chlorlösung, die andere tropfbar flüssiges, durch seine eigene Spannkraft verdichtetes Chlor ist.

§. 156. Der allgemeine chemische Charakter des Chlors ist derjenige eines Elementes, welches sich nicht nur durch große chemische Verwandtschaft zu vielen andern Elementen, besonders zum Wasserstoff und zu den Metallen, sondern auch zugleich durch Geneigtheit, mit den Metallen und den meisten Metalloïden, ohne Vermittelung erhöhter Temperatur oder die Dazwischenkunft eines dritten Körpers rc. Verbindungen einzugehen, auszeichnet. Die durch den eingeleiteten Proceß der Vereinigung des Chlors mit einem andern Körper hervorgerufene Wärme steigert sich, wenn die Bedingungen rascher Fortsetzung des Processes gegeben sind, bis zur Feuererscheinung, so daß das Chlor ähnlich dem Sauerstoff als Medium und Agens von Verbrennungsprocessen dienen kann. — Da die Verbindungen des Chlors mit den Metallen sich wie Salze verhalten, so rechnet man das Chlor zu den Salzbildnern oder

Halogenen, zu denen von den Elementen außer ihm Brom, Jod und Fluor gehören. Mit diesem Charakter des Chlors und der andern Halogene steht im nächsten Zusammenhange ihre Eigenschaft, mit Wasserstoff in Verbindung Säuren zu bilden.

Zum Sauerstoff hat das Chlor nur geringe Verwandtschaft; beide Elemente verbinden sich nicht direkt, aber in verschiedenen Verhältnissen indirekt mit einander. Die Oxyde des Chlors sind sämmtlich Säuren.

Die Beziehungen des Chlors zum Wasserstoff haben eine wichtige und vielseitige Bedeutung. Sie verbinden sich nur in einem einzigen Verhältniß mit einander, und zwar zu gleichen Raumtheilen beider Gase. Die aus der Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoff resultirende Verbindung, die Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure, H Cl, von der später ausführlicher die Rede sein wird, nimmt im gasförmigen Zustande denselben Raum ein, wie die beiden Bestandtheile im freien. Beide Gase können im Dunkeln beliebig lange mit einander gemengt sein, ohne sich mit einander zu vereinigen. Setzt man aber das Gasgemisch dem direkten Sonnenlichte oder dem chemisch wirksamsten Theile des Spektrums (den violetten Strahlen) aus, so erfolgt die Vereinigung momentan und unter Feuererscheinung. Nach der auf S. 32 mitgetheilten Tabelle ist das calorische Aequivalent des Chlorwasserstoffs = 23783, aus welcher hohen Zahl es leicht begreiflich ist, daß der durch die momentane Vereinigung beider Gase hervorgebrachte hohe Temperaturgrad dem Gasgemische, indem es von den Sonnenstrahlen getroffen wird, eine große explosive Wirkung verleihen müsse. Das Gasgemisch wird daher auch Chlorknallgas genannt. Bunsen und Roscoe bereiteten es als Mittel zur Messung der chemischen Intensität verschiedenen Lichtes auf elektrolytischem Wege, nämlich durch Zersetzung wässeriger Salzsäure von 1,148 spec. Gewicht mittelst eines elektrischen Stromes, bei welchem die in die Flüssigkeit geleiteten Pole aus in Königswasser ausgekochter und in einem Chlorstrome geglühter Kohle bestanden. Mit Abschwächung des Lichtes, von welchem das Chlorknallgas getroffen wird, vermindert sich die Geschwindigkeit der Vereinigung beider Gase; daher steht das diffuse Tageslicht, nach Maßgabe seiner verminderten Intensität, dem direkten Sonnenlichte bedeutend nach. Auch Licht aus irdischen Quellen bewirkt die allmälige Vereinigung der beiden Gase durch photochemische Induction. Diese tritt bei allen Lichteinwirkungen, mag es nun diffuses Tageslicht oder künstliches Licht sein, nicht im ersten Momente der Bestrahlung, sondern je nach verminderter Lichtstärke verzögert ein, und erreicht allmälig ein Maximum; bei Aufhebung der Lichteinwirkung hört sie zwar nicht augenblicklich auf, nimmt aber schneller ab, als sie von Beginn der Lichteinwirkung an zunahm. Durch Beimischung sehr geringer Mengen anderer Gase zu dem Chlorknallgase wird die photochemische Induction in bedeutendem Grade geschwächt, z. B. durch Beimischung von 1,3 Procent Sauerstoff geht das Maximum derjenigen des normalen Gasgemenges von 100 auf 2,7 herab, durch 0,5 Proc. Sauerstoff auf 9,7, durch 1 Proc. Chlor auf 60,2, durch 0,3 Proc. Wasserstoff auf 37,8. Ebenso wirkt die Beimengung von

nicht inducirtem Chlorknallgas zu bereits inducirtem deprimirend auf die schon eingeleitete Induction. Unter den Versuchsresultaten von Bunsen und Roscoe verdient noch besonders erwähnt zu werden, daß die inducirende Wirkung der Bestrahlung nicht etwa darin besteht, jedes der beiden Gase, Chlor und Wasserstoff, für sich in einen allotropischen verbindungsfähigeren (tithonisirten) Zustand überzuführen. Werden die isolirten Gase der Bestrahlung ausgesetzt und erst dann im Dunkeln gemengt, so findet keine Inductionswirkung statt; diese kann daher nur auf einem Einflusse beruhen, welcher sich auf die in Thätigkeit begriffene Anziehung chemisch wirkender Moleküle erstreckt.

Eine dem Chlorknallgase genäherte Flamme, das Hindurchschlagen des elektrischen Funkens, das Einbringen von Platinschwamm und anderer feinvertheilter Metalle leiten die beschleunigte Vereinigung der beiden Gase ein, welche mit Feuererscheinung und Detonation verbunden ist.

Die große Verwandtschaftskraft des Chlors zum Wasserstoff zeigt sich ganz besonders in seiner Einwirkung auf dessen Verbindungen, und auch hierbei kommt die photochemische Induction als ein die Wirkung erhöhter Temperatur ersetzendes oder sogar weit übertreffendes Agens der Steigerung der Affinität zur Geltung, wovon die bereits oben erwähnte Zersetzung des Chlorwassers unter Einfluß des Lichtes ein Beispiel ist. Manche Zersetzungen von Wasserstoffverbindungen durch Chlor finden zwar schon im Dunkeln statt, das Licht wirkt aber auch hierbei mindestens beschleunigend, und in vielen Fällen ist der Erfolg ein weitgreifenderer als ohne die Mitwirkung des Lichtes. — Bei Gegenwart von Wasser wird das Chlor häufig zu einem kräftigen Oxydationsmittel, indem es sich mit dem Wasserstoff des Wassers verbindet und dem Sauerstoff durch dessen status nascendi gesteigerte Veranlassung zu chemischem Angriff auf die daneben vorhandenen oxydirbaren Substanzen giebt. — Da die organischen Stoffe Wasserstoffverbindungen sind, so wirkt das Chlor im allgemeinen stark zersetzend auf dieselben. Nur mit denjenigen organischen Verbindungen, in denen die Werthigkeiten der einzelnen Elemente nicht vollständig gesättigt sind, verbindet es sich direkt. Der einfachste Fall zersetzender Einwirkung von Chlor auf organische Stoffe ist der, daß es der Verbindung Wasserstoffatome entzieht; je nachdem die hierdurch gebildete Chlorwasserstoffsäure einen unzersetzten Theil der Verbindung für sich in chemischen Angriff nimmt oder ohne weitere Einwirkung bleibt, wird das Resultat verschieden sein. Sehr gewöhnlich beschränkt sich die Wirkung des Chlors nicht darauf, Wasserstoffatome aus der Verbindung abzuscheiden, sondern es tritt in entsprechender Atomenzahl an die Stelle des hinweggenommenen Wasserstoffs. Die durch eine solche Substitution entstandene chlorhaltige Verbindung, wenn auch von demselben Zusammensetzungstypus und sonstiger Aehnlichkeit des chemischen Charakters mit der ursprünglichen organischen Substanz, ist von dieser doch häufig in den äußerlich hervortretenden physikalischen Eigenschaften und in dem physiologischen Charakter, besonders in der Farbe und dem Geruch verschieden. Dies erinnert uns an die ausgezeichneten Wirkungen des Chlors als Bleich- und Desin-

fectionsmittel, wodurch es eine so allgemeine und hohe technische Bedeutung erlangt hat. Seine Verwendung zu diesem Zwecke geschieht theils, indem man das Gas direkt oder in wässeriger Lösung auf die zu afficirenden Stoffe einwirken läßt; theils und zwar am häufigsten benutzt man gewisse, leichter aufzubewahrende und zu handhabende Verbindungen desselben, namentlich die unterchlorigsauren Salze. An dem Schwefelwasserstoff haben wir ein Beispiel einer durch Chlor leicht zersetzbaren, stark riechenden Wasserstoffverbindung; mit der Zersetzung dieses Gases durch Chlor ist auch der Geruch getilgt, und daher erklärlich, daß Räume, in denen die Luft durch Gegenwart von Schwefelwasserstoff, mag dieser nun Fäulnißprodukt oder aus unorganischen Verbindungen entwickelt sein, verpestet ist, durch Chlorräucherung rasch und sicher desinficirt werden. Dieselbe Betrachtung findet auch auf andere übelriechende wasserstoffhaltige Gase, welche sich bei Fäulnißprocessen aus dem, besonders kranken, menschlichen und thierischen Organismus ꝛc. entwickeln, ferner auf miasmatische Gasgemische und auf Ansteckungsstoffe Anwendung. — Ein brennendes Wachslicht in Chlorgas getaucht, fährt darin fort zu brennen, aber mit mattleuchtender blakender Flamme; die Rußabscheidung, welche man hierbei bemerkt, erklärt sich daraus, daß das Chlor sich hauptsächlich mit dem Wasserstoff der vom Docht aufsteigenden Wachsdämpfe verbindet.

Verbindungen des Chlors.

§. 157. Das Chlor ist in allen seinen Verbindungen einwerthig. Wirkt daher Chlor substituirend auf organische Verbindungen, so tritt stets ein Chloratom an Stelle eines Wasserstoffatomes; macht es dagegen Sauerstoff aus seinen Verbindungen frei, so ersetzen zwei Chloratome ein Sauerstoffatom. Lassen wir den wichtigeren Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff eine kurze Besprechung derjenigen mit den übrigen bisher abgehandelten Metalloïden vorangehen.

Chlor und Stickstoff verbinden sich nicht direkt miteinander. Der wegen der geringen Verwandtschaft beider Elemente zu einander sehr wenig beständige, daher durch die geringsten Veranlassungen zersetzbare Chlorstickstoff, NCl_3, bildet sich, wenn man Chlorgas in eine auf 30° erwärmte wässerige Lösung von Salmiak, NH_4Cl, leitet, auch scheidet sich derselbe bei der elektrolytischen Zersetzung einer Salmiaklösung am positiven Pole ab. Der Chlorstickstoff ist eine orangegelbe, scharf riechende Flüssigkeit von 1,653 spec. Gewicht, in Wasser unlöslich, läßt sich durch vorsichtiges Erwärmen auf + 70° destilliren, explodirt aber bei 96° mit heftigster Detonationswirkung; die Zersetzung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Berührung mit einem fetten oder ätherischen Oele, Kautschuk, Phosphor, Arsen und manchen anderen leicht oxydirbaren Körpern bewirkt.

Mit Kohlenstoff verbindet das Chlor sich in verschiedenen Verhältnissen; alle diese Verbindungen sind anzusehen als Kohlenwasserstoffe, in

denen der Wasserstoff durch Chlor substituirt ist, weshalb ihre Betrachtung in die organische Chemie gehört.

Chlorbor oder Borchlorid, $B Cl_3$, die der Borsäure in der Zusammensetzung und dem chemischen Charakter entsprechende Chlorverbindung des Bors, erhält man durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Borsäure und Kohle in einem Strome trocknen Chlorgases. Die farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,35 spec. Gewicht raucht an der Luft stark und zersetzt sich mit Wasser sofort in Borsäure und Salzsäure; sie siedet bei + 18°; der Dampf hat ein spec. Gew. von 4,035.

Siliciumchlorid, $Si Cl_4$, bildet sich durch Verbrennen von Silicium in Chlorgas. Leichter erhält man es durch Hinüberleiten trocknen Chlorgases durch ein in einem stark glühenden Porzellanrohre befindliches inniges Gemenge von Kohle mit Kieselerde: die Dämpfe werden in einer mittelst eines Gemisches von Eis und Kochsalz abgekühlten Vorlage verdichtet, die condensirte Flüssigkeit durch Schütteln mit Quecksilber von Chlor befreit und dann unter Abschluß feuchter Luft rectificirt. Das Siliciumchlorid ist eine farblose, leicht bewegliche, bei + 57° siedende, an der Luft dicke Nebel bildende Flüssigkeit von 1,52 spec. Gewicht; es zersetzt sich mit Wasser sogleich in Kieselsäure und Salzsäure. Wird Silicium in trockenem Salzsäuregas erhitzt, so bildet sich neben dieser Verbindung das Siliciumchloroform, $Si H Cl_3$, eine farblose Flüssigkeit von 1,6 spec. Gew. Der mit Luft gemengte Dampf desselben ist sehr leicht entzündlich und giebt daher mit Sauerstoff ein explosives, durch den elektrischen Funken entzündliches Gemisch; mit Wasser zersetzt es sich unter Entwickelung von Wasserstoff.

§. 158. Chlor und Schwefel verbinden sich direct mit einander, und zwar mit einer Wärmeentwickelung, welche sich leicht bis zur Feuererscheinung steigert. Die durch Hinüberleiten von trockenem Chlorgas über Schwefel, wobei dieser im Ueberschuß ist, gebildeten Dämpfe (Schwefelchlorür $S_2 Cl_2$) verdichten sich in der abgekühlten Vorlage zu einer rothgelben, öligen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit von 1,68 spec. Gewicht; das Schwefelchlorür siedet bei 139° und läßt sich unzersetzt destilliren; der Geruch ist eigenthümlich unangenehm erstickend. Das Schwefelchlorür löst große Mengen von Schwefel, bei gewöhnlicher Temperatur an 67 Procent, noch mehr in der Wärme, auf. Mit Schwefelkohlenstoff mischt es sich in allen Verhältnissen; ein solches Gemisch, $2\frac{1}{2}$ Procent Schwefelchlorür enthaltend, findet ausgezeichnete Anwendung zum Vulkanisiren des Kautschuks. In Wasser sinkt das Schwefelchlorür unter, zersetzt sich aber alsbald damit; die Zersetzungsprodukte sind Salzsäure, Schwefel und Schwefligsäure-Anhydrid.

Durch fortgesetzte Einwirkung von trockenem Chlor auf Schwefelchlorür nimmt dieses allmälig noch so viel Chlor auf, als in der Verbindung schon enthalten war; es wird zu Schwefelchlorid, $S Cl_2$ (Einfach-Chlorschwefel). Dasselbe ist dunkelgranatroth, von penetrantem Geruch, 1,625 spec. Gewicht, raucht stark an der Luft, dunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch mehr beim Erwärmen und unter Einwirkung des Lichtes, Chlor ab, so daß es schwer hält, den Siedepunkt

der Verbindung, welcher zwischen 50° und 64° liegt, zu bestimmen. Mit Wasser giebt es dieselben Zersetzungsprodukte wie Schwefelchlorür. Durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Schwefelchlorid entsteht Schwefelstickstoff.

Ein Schwefeltetrachlorid, $S\,Cl_4$, ist im isolirten Zustande nicht bekannt, sondern nur in Verbindung mit andern Chloriden.

§. 159. Chlor und Phosphor. Leitet man trockenes Chlorgas zu Phosphor (etwa in einer tubulirten Retorte, durch deren Tubulus das Chlorentbindungsrohr eingeführt ist), so bemerkt man sogleich eine lebhafte Einwirkung: unter Verbrennungserscheinungen verbinden sich beide Elemente mit einander zu Phosphorchlorür, $P\,Cl_3$, welches sich in der Vorlage zu einer farblosen, leicht beweglichen, scharf riechenden Flüssigkeit von 1,616 spec. Gewicht verdichtet, welche bei 78° siedet und an der Luft weiße Nebel bildet, die sich mit dem Wassergase der Luft ebenso wie mit flüssigem Wasser in Berührung in Salzsäure und phosphorige Säure zersetzt. Phosphor löst sich reichlich darin auf. Mit Phosphorwasserstoff giebt es Salzsäure und Phosphor, welcher in diesem feinvertheilten Zustande große Neigung hat, am Lichte zu amorphem Phosphor zu werden. Mit Schwefelwasserstoff giebt es Salzsäure und Schwefelphosphor.

Phosphorchlorid, $P\,Cl_5$, erhält man, indem man auf das in einem abgekühlten Glaskolben befindliche Chlorür so lange Chlor einwirken läßt, als dieses noch absorbirt wird, oder noch leichter, indem man zu einer Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff Chlorgas leitet, bis die Einwirkung vollendet ist; das sich bildende Phosphorchlorid scheidet sich am Boden des Gefäßes ab und wird nach dem Abgießen der darüberstehenden Flüssigkeit (dieselbe wird zur Darstellung fernerer Portionen benutzt) von dem adhärirenden Schwefelkohlenstoff durch schwaches Erwärmen und darüber geleitete trockene Luft befreit. Das Entbindungsrohr, welches das Chlor in das Phosphorchlorür einführt, muß, da die Mündung durch die sich bildenden Krystalle leicht verstopft wird, eine möglichst weite Mündung haben, diese auch öfter gereinigt werden. Das Phosphorchlorid ist eine weiße krystallinische Masse, welche beim Erwärmen auf 100° sublimirt ohne zu schmelzen, unter erhöhtem Druck bei ungefähr 148° schmilzt und dann bei etwas noch mehr gesteigerter Temperatur siedet. An feuchter Luft bildet es weiße Nebel; mit wenig Wasser zersetzt es sich in Salzsäure und Phosphoroxychlorid, mit mehr Wasser in Salzsäure und Phosphorsäure. — Wegen seiner großen Neigung, sich mit Wasser zu zersetzen, findet das Phosphorchlorid viele Anwendung in der organischen Chemie zur Eliminirung von Wassermolekülen aus organischen Verbindungen.

Phosphoroxychlorid, $P\,Cl_3\,O$, anzusehen als Phosphorchlorid, worin 2 Chloratome durch Sauerstoff vertreten sind, entsteht aus Phosphorchlorid durch beschränkte Einwirkung von Wasser, sowie bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf die meisten Säuren. Es ist eine farblose, das Licht stark brechende, bei 110° siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch und 1,7 spec. Gewicht, zersetzt sich mit Wasser in

Phosphorsäure und Salzsäure und wirkt dadurch auf organische Körper ähnlich wie Phosphorchlorid.

Phosphorsulfochlorid, $P\,Cl_3\,S$, der Zusammensetzung nach Phosphoroxychlorid, worin der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, bildet sich durch Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf Phosphorchlorid. Es stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar von 1,636 spec. Gewicht; siedet bei 124°; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser in Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff.

§. 160. Die Oxyde des Chlors. Beim Sauerstoff haben wir bereits als Material zu dessen Darstellung das Kaliumsalz der Chlorsäure, $Cl\,O_3\,K$, und das bei dieser Darstellung als intermediäres Zersetzungsprodukt desselben auftretende überchlorsaure Kalium, $Cl\,O_4\,K$, kennen gelernt. Als Hülfsmittel für umfangreiche technische Verwendung allgemein bekannt ist der Chlorkalk, in welchem als wirksamster Bestandtheil die niedrigste bekannte Oxydationsstufe des Chlors, die unterchlorige Säure, $Cl\,O\,H$, enthalten ist. Außerdem kennen wir noch eine chlorige Säure, eine Unterchlorsäure und eine Ueberchlorsäure.

Keine dieser Verbindungen kommt in der Natur vor. Ihre Darstellung geht von der Bildung des unterchlorigsauren Calciums oder Kaliums aus. Die erste Kenntniß dieser Verhältnisse verdanken wir Berthollet, welcher 1785 die Einwirkung des Chlors auf Alkalien untersuchte, bald darauf (1786) das chlorsaure Kalium entdeckte und zwei Jahre später auch bemerkte, daß die Gemische, welche sich bei der Vereinigung des Chlors mit Alkalien unter gewissen Umständen bilden, dem Chlor ähnliche, namentlich bleichende Eigenschaften zeigen. Schon 1789 benutzte man zu Javelles, statt des früher von Berthollet empfohlenen freien Chlors, die durch Hineinleiten von Chlor in Pottaschenlauge sich bildende Lösung als Bleichflüssigkeit (daher die noch jetzt für solche Flüssigkeiten übliche Bezeichnung javellische Lauge). Die Anwendung des Kalks, um durch Absorption von Chlor ein wohlfeileres und schon wegen seiner festen Form besser als Handelswaare geeignetes Bleichpräparat, den Chlorkalk, darzustellen, geschah zuerst in England von Tennant 1798. Daß der wirksame Bestandtheil in diesen Präparaten ein Oxyd des Chlors sei, hatte man schon längst erkannt, als 1834 Balard nachwies, daß der Chlorkalk in der Hauptsache aus Chlorcalcium und dem Calciumsalze der nach der Formel $Cl\,O\,H$ zusammengesetzten, von ihm unterchlorige Säure benannten Säure bestehe.

Die unterchlorige Säure, $Cl\,O\,H$, wie oben erwähnt der wirksame Bestandtheil des Chlorkalks und der als Bleichflüssigkeiten dienenden, Kali resp. Natron enthaltenden Lösungen, erhält man in wässeriger Lösung, wenn man Chlorgas auf Quecksilberoxyd, welches aus einem Quecksilberoxydsalz durch Alkalilauge gefällt ist, bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser einwirken läßt, oder wenn man Chlor in eine Lösung von kohlensaurem Natrium oder in Wasser leitet, welches frisch gefälltes kohlensaures Calcium suspendirt enthält, und dann vorsichtig abdestillirt. Man erhält so eine im verdünnten Zustande farblose, im concentrirten gelbe Flüssigkeit, welche sich im Dunkeln langsam, am Lichte schnell in Wasser, Chlor

und Chlorsäure zersetzt. Das Unterchlorigsäure-Anhydrid entsteht, wenn man über gefälltes und kurze Zeit auf 300—400° erhitztes Quecksilberoxyd in einer langen, gut abgekühlten Röhre trockenes Chlorgas leitet und die Dämpfe in einer gut gekühlten Vorlage verdichtet. Es bildet eine rothbraune, sehr unbeständige Flüssigkeit, die bei 21° siedet. Der gelbe Dampf zersetzt sich bei gelindem Erwärmen sowie in Berührung mit Kohle unter Explosion. In Wasser löst es sich unter Bildung von unterchloriger Säure. Das Anhydrid sowohl wie die wässerige Lösung der Säure üben stark oxydirende oder dem Chlor ähnliche Wirkungen aus. Die Erfolge sind bei verschiedenen Stoffen verschieden, je nachdem sich die Säure in Lösung oder an eine starke Basis gebunden resp. in alkalischer Lösung befindet. Vermöge der geringen Affinität der unterchlorigen Säure zu Basen dunsten ihre Salze an der Luft, durch den Geruch und die chemischen Wirkungen bemerkbar, Säure ab, indem sie schon durch die atmosphärische Kohlensäure zersetzt werden. Das Bleichvermögen der unterchlorigen Säure wird bei der Werthschätzung der sie enthaltenden Präparate nach dem Gehalte derselben an sogenanntem wirksamem Chlor bemessen, für dieses aber der mit dem Chlor verbundene Sauerstoff gleichwerthig dem Chlor gerechnet. — Unterchlorige Säure kann aus ihren Salzen nur durch solche Säuren, z. B. Kohlensäure, Salpetersäure, frei gemacht werden, welche von ihr nicht sofort chemisch afficirt werden; dies geschieht u. a. mit der Chlorwasserstoffsäure, deren Wasserstoff sich mit der Hydroxylgruppe der unterchlorigen Säure zu Wasser verbindet, so daß aus beiden Säuren das freie Chlor resultirt. Die überhaupt bis jetzt bekannten wenigen unterchlorigsauren Salze, nämlich das Kalium-, Natrium- und Calciumsalz, zersetzen sich beim Erhitzen, selbst in wässeriger Lösung, so daß Chlormetall und chlorsaures Salz entsteht.

§. 161. Die chlorige Säure, $Cl O_2 H$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Anhydrid, $Cl_2 O_3$, entsteht durch partielle Reduction der Chlorsäure, indem auf ein Salz der letzteren Salpetersäure gemeinschaftlich mit gewissen zur Oxydation disponirten Körpern, z. B. arseniger Säure oder Weinsäure, zusammenwirkt. Das Anhydrid ist ein grüngelbes Gas von 2,646 spec. Gewicht und kann durch Abkühlung auf — 18° zu einer rothbraunen leicht beweglichen Flüssigkeit von 1,3298 spec. Gewicht verdichtet werden, welche zwischen 0° und + 8° siedet. Die wässerige Lösung ist intensiv gelb gefärbt und wirkt wie das Gas stark bleichend. Durch Erwärmung kann das Anhydrid leicht zu einer mit heftiger Detonation verbundenen Zersetzung veranlaßt werden.

Die Unterchlorsäure, $Cl_2 O_4$, bildet sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein chlorsaures Salz, indem die durch die Schwefelsäure frei gemachte Chlorsäure sich sofort in Unterchlorsäure und Ueberchlorsäure zersetzt, wobei erstere gasförmig entweicht, wenn die Temperatur des Gemisches über 20°, d. i. den Siedepunkt der unterhalb dieser Temperatur flüssigen, tiefroth gefärbten Säure steigt. In Gasform ist sie den Chlor ähnlich gefärbt, von 2,315 spec. Gewicht, in Wasser etwas löslicher als die chlorige Säure. Ebenso wie durch Temperaturerhöhung,

welche, wenn bei der Darstellung nicht die größte Vorsicht beobachtet wird, den Experimentator durch Explosion in Gefahr bringt, zersetzt sich die Unterchlorsäure auch durch Einwirkung des Sonnenlichts, desgleichen durch Berührung mit Phosphor, Schwefel, Zucker und anderen organischen Stoffen; indem sie dieselben lebhaft oxydirt, kann sie ihre Entflammung veranlassen. Es beruhte hierauf die Leistung der noch vor einigen Decennien allgemein gebräuchlichen Zündhölzer, an deren einem Ende ein Gemisch von chlorsaurem Kalium, Schwefel und Gummi applicirt war, und welche sich entzündeten, wenn dieses Ende auf eine mit Schwefelsäure befeuchtete Asbestmasse aufgestoßen wurde.

Die Chlorsäure, $Cl\,O_3\,H$, erhält man in wässeriger Lösung durch Zersetzung des Barymsalzes mit verdünnter Schwefelsäure oder des Kaliumsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft, giebt die concentrirteste Lösung als ölige, farb- und geruchlose Flüssigkeit von 1,282 spec. Gewicht; dieselbe zersetzt sich beim Erwärmen über 40°, so daß Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure auftreten. Die Chlorsäure wirkt auf andere Stoffe als höchst kräftiges Oxydationsmittel, Lackmuspapier wird davon zuerst geröthet, dann gebleicht und entzündet sich zuweilen beim Trocknen. Die Salze sind in Wasser löslich; für das Verhalten derselben beim Erhitzen bietet das chlorsaure Kalium ein uns schon hinreichend bekanntes Beispiel; im Gemenge mit brennbaren Substanzen erhitzt, geben sie glänzende Feuererscheinungen, auch wohl heftige Detonation, letztere wird schon durch Schlag und Reiben eines solchen Gemisches herbeigeführt.

Die Ueberchlorsäure, $Cl\,O_4\,H$, ist die bei weitem beständigste unter den Oxydationsstufen des Chlors, woher es sich auch erklärt, daß sie sich nicht selten unter den Zersetzungsprodukten der übrigen befindet. Man erhält sie aus dem überchlorsauren Kalium, indem man dieses mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergießt und vorsichtig destillirt, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr erstarren. Das krystallinische Destillat wird durch Rectificiren von der noch anhaftenden Schwefelsäure befreit. Man erhält so eine farb- und geruchlose, stark ätzende Flüssigkeit von 1,782 spec. Gewicht, welche an der Luft raucht und begierig Feuchtigkeit anzieht. Die sehr beständige wässerige Lösung wirkt nicht bleichend, giebt auch an die meisten sonst leicht oxydirbaren Körper keinen Sauerstoff ab, Papier aber entzündet sich im Dampfe der siedenden Säure. Im wasserfreien Zustande zersetzt sie sich sogar im Dunkeln schon nach kurzer Zeit unter heftiger Explosion.

Die Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure).

$Cl\,H$.

§. 162. Das Chlor sowie die ihm verwandten Elemente Brom, Jod und Fluor bilden in Verbindung mit Wasserstoff Säuren, sogenannte Wasserstoffsäuren, die sich von den bisher betrachteten Säuren

(Sauerstoffsäuren) durch das Fehlen von Sauerstoff unterscheiden, sich aber im Uebrigen ganz wie diese verhalten, also auch in der Weise Salze bilden, daß sie ihren Wasserstoff gegen eine äquivalente Menge eines Metalles austauschen. Diese Salze sind daher Verbindungen von Chlor, Brom ꝛc. mit Metallen und werden als Chlorüre und Chloride, Bromüre und Bromide ꝛc. bezeichnet.

Das Vorkommen der Chlorwasserstoffsäure beschränkt sich hauptsächlich auf ihre Anwesenheit unter den Exhalationen der Vulkane; die Atmosphäre und die wässerigen Niederschläge in der Nähe solcher Bildungsherde können daher Spuren von Salzsäure enthalten. Auch bei technischen Processen, namentlich der Fabrikation von schwefelsaurem Natrium aus Kochsalz, wird die Luft in der Nähe der Fabrikanlagen, und zwar in einem die Vegetation eines weiteren Bezirks bedrohenden Grade, mit Salzsäuregas verunreinigt. Zu den in dieser Beziehung zu erwähnenden Bildungsweisen der Salzsäure gehört auch die auf der Verbrennung von Kochsalz und anderen Chlorverbindungen enthaltendem Torf (aus Mooren auf salzquelligem Grunde) beruhende. — In lebenden Körpern kann Salzsäure dadurch gebildet und demgemäß zu den Bestandtheilen der betreffenden organischen Flüssigkeiten gerechnet werden, daß Chlorverbindungen und freie organische Säuren neben einander vorhanden sind und letztere auf erstere einwirken. Der Magensaft enthält 0,02 bis 0,2 Procent freie Salzsäure, das Speicheldrüsensecret von Dolium galea 0,4 Procent.

Salzsäure bildet sich zunächst durch directes Zusammentreten der beiden Elementarbestandtheile unter den beim Chlor ausführlich besprochenen Bedingungen; ferner bei der zersetzenden Einwirkung von Chlor auf Wasserstoffverbindungen, unter denen selbst das Wasser diese Zersetzung erfährt, wenn die Affinität des Chlors zum Wasserstoff durch das Sonnenlicht gesteigert wird. Wir haben uns ferner der Zersetzung verschiedener Chlorverbindungen, namentlich mit Phosphor, Schwefel ꝛc., beim Zusammentreten derselben mit Wasser als eines Vorganges zu erinnern, wobei sich gleichfalls Chlorwasserstoffsäure bildet. Manche in wässeriger Lösung bestehende Chlormetalle setzen sich bei erhöhter Temperatur mit Wasser zu Salzsäure und Metalloxyd um; beim Chlormagnesium bedarf es des bloßen Abdampfens der Auflösung, um diese Zersetzung wenigstens partiell zu veranlassen, so daß also mit den Wasserdämpfen Chlorwasserstoffsäure entweicht, und in der rückständigen Flüssigkeit Magnesia abgeschieden wird. Chlorcalcium fängt noch unterhalb der Temperatur, welche zum vollständigen Entwässern des Hydrates erforderlich ist, an, durch das entweichende Wasser afficirt zu werden; noch mehr ist dies der Fall, wenn man Wasserdämpfe auf das stärker erhitzte und zur Vergrößerung der Oberfläche mit überschüssigem Sand gemengte Chlorcalcium wirken läßt. Aehnlich verhält sich Eisenchlorid; dies verwandelt sich schon beim Verdampfen der Lösung unter Salzsäureverlust in ein rothbraunes Pulver; läßt man den Dampf desselben gemeinschaftlich mit Wasserdampf durch ein glühendes Rohr hindurchgehen, so setzt sich krystallisirtes Eisenoxyd ab und Salzsäure entweicht. Wässeriges

Chloraluminium kann nicht entwässert werden; beim Erhitzen des Abdampfungsrückstandes der Lösung verflüchtigt sich Salzsäure und Thonerde bleibt zurück. Die Verbindungen des Chlors mit Kalium und Natrium zeigen sich der Einwirkung des Wassers gegenüber so beständig, daß sie mit Wasserdampf zusammen geglüht werden können, ohne Zersetzung zu erleiden; concurrirt aber neben dem Wasser eine starke Säure, so findet eine Umsetzung statt, indem das betreffende Metall mit der Säure ein Salz bildet und der dadurch frei werdende Wasserstoff sich mit dem Chlor zu Salzsäure vereinigt. Hierauf beruht das gleich nachher näher zu beschreibende gewöhnliche Verfahren der Darstellung von Salzsäure; man nannte diese so, weil man ihre Bildung beim Zusammenbringen von Schwefelsäure mit Kochsalz, Na Cl, dem im gewöhnlichen Leben „Salz" genannten Körper, beobachtete. In ähnlicher Weise bilden sich, wenn Kochsalz- und Wasserdämpfe bei starker Glühhitze mit Kieselsäure zusammentreffen, Salzsäure und kieselsaures Natrium.

Bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure beabsichtigt man nur in seltenen Fällen von der gasförmigen wasserfreien Salzsäure als solcher Gebrauch zu machen; für den Experimentator und für gewerbliche Zwecke vorzugsweise nutzbar ist die wässerige Lösung der Säure, deren Gewinnung einfach auf der Absorption von Salzsäuregas durch Wasser beruht, so daß also doch jenes zunächst entwickelt werden muß. Zum Zwecke der Darstellung übergießt man 10 Theile Kochsalz mit einem erkalteten Gemische von 18 Theilen englischer Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser und erwärmt gelinde. Der dabei stattfindende Vorgang ist folgender:

$$\underset{\text{Kochsalz}}{2\,Na\,Cl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4\,H_2} = \underset{\text{Salzsäure}}{2\,H\,Cl} + \underset{\text{schwefelsaures Natrium}}{SO_4\,Na_2}$$

Soll das Salzsäuregas trocken zur Verwendung kommen, so leitet man es entweder durch Schwefelsäure oder über trockenes Chlorcalcium. Die unter den Eigenschaften der Salzsäure näher anzugebende reichliche Löslichkeit des Chlorwasserstoffsäuregases in Wasser wird benutzt zur Darstellung einer solchen wässerigen Lösung, und diese ist die gewöhnliche wässerige Salzsäure. Da dieselbe ein größeres spec. Gewicht hat als Wasser, so genügt es, das Entbindungsrohr des Gasentwickelungsapparates nur wenig unter das Niveau des absorbirenden Wassers herabgehen zu lassen. Letzteres muß wegen der durch die Absorption verursachten Wärmeentwickelung, welche auf 1 Gramm Salzsäuregas 449,6 Wärmeeinheiten beträgt, entsprechend abgekühlt werden. — Die fabrikmäßige Darstellung des schwefelsauren Natriums im Großen (behufs der Gewinnung des Materials zur Sodafabrikation) aus Kochsalz mit Schwefelsäure liefert, wenn man das entweichende Gas in vorgelegten Flaschen auffängt, eine unreine wässerige Salzsäure (die Salzsäure des Handels), als Nebenprodukt; oder diese ist das nächste Ziel des technischen Processes und das schwefelsaure Natrium wird als weiter verwendbares Nebenprodukt angesehen. Es dienen hierzu gußeiserne Cylinder von etwa 5 Fuß Länge und 1/2 Fuß Durchmesser, an beiden Enden mit eingefügten gußeisernen Scheiben verschließbar, von denen die eine mit einem Einguß-

rohr, die andere mit einem Rohre zur Ableitung der Salzsäuredämpfe versehen ist. Die innere Fläche der Cylinder wird zum Schutze des Eisens gegen die sauren Dämpfe mit Thon ausgestrichen. In jeden Cylinder kommen 80 Kgr. Kochsalz, und nachdem er durch Einsatz und Verkittung des vorderen Deckels verschlossen ist, gießt man durch das an diesem befindliche Ansatzrohr 67 Kgr. Schwefelsäure von 1,79 spec. Gew. ein. Die Erhitzung mehrerer Cylinder geschieht durch eine gemeinschaftliche Feuerung. Aus dem Ansatzrohre des Deckels an der hinteren Seite gehen die Säuredämpfe durch irdene oder gläserne Röhren in ein System irdener, mit 2 Tubulis versehener und durch dieselben unter einander verbundener, zur Hälfte mit Wasser gefüllter Flaschen, welche hinreichend abgekühlt werden. Aus 100 Gewichtstheilen Kochsalz erhält man 130 Theile Salzsäure von 1,16 bis 1,19 spec. Gewicht. Die Verunreinigungen dieser rohen Salzsäure, auf welche man für verschiedene Verwendungen Bedacht nehmen muß, sind: Schwefelsäure, Schwefligsäure-Anhydrid, Chlor, Eisenchlorid, Natronsalz, Chlorarsen; ferner organische Substanzen, auch Spuren von Brom und Jod. Eine reine Salzsäure wird aus der rohen erhalten, indem man letztere auf das spec. Gewicht 1,13 mit Wasser verdünnt, etwas Schwefeleisen hineinwirft und nachdem sich dasselbe gelöst hat, destillirt.

§. 163. Eigenschaften der Salzsäure. Im wasserfreien Zustande ist die Salzsäure ein farbloses, vermöge seiner heftigen Einwirkung auf die Athmungsorgane irrespirables Gas, welches an die Luft tretend, durch Verdichtung des atmosphärischen Wasserdampfes weiße Nebel bildet. Das spec. Gewicht 1,26 berechnet sich aus dem uns bereits vom Chlor her bekannten Verhältniß, wonach sich gleiche Raumtheile Chlor und Wasserstoff ohne Condensation zu Salzsäuregas verbinden: die genannte Zahl ist die Summe von dem halben spec. Gew. des Chlorgases und des Wasserstoffgases. 1000 Kubikcentimeter Salzsäuregas wiegen bei 0° und dem mittleren Barometerstande 1,63 Gramm. Durch einen Druck von 40 Atmosphären bei + 10° läßt sich das Gas zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, deren spec. Gewicht viel größer ist als dasjenige des Wassers.

Vom Wasser wird das Salzsäuregas sehr reichlich absorbirt: bei 0° nimmt Wasser das 500fache, bei gewöhnlicher Temperatur das 450fache seines Volumens von dem Gase auf. Die Absorption ist mit Vergrößerung des specifischen Gewichts und mit einer für jedes Gramm wasserfreier Salzsäure 449,6 Wärmeeinheiten betragenden Wärmeentwickelung verbunden. Die Auflöslichkeit des Salzsäuregases in Wasser steigert sich nur in beschränktem Grade mit dem dabei wirkenden Drucke. Ein Theil des in wässeriger Lösung von 0° enthaltenen Chlorwasserstoffs ist jedenfalls von dem Drucke ganz unabhängig, da beim anhaltenden Durchleiten trockener Luft von 0° durch bei dieser Temperatur gesättigte wässerige Salzsäure bald ein Punkt eintritt, von wo die Zusammensetzung der Flüssigkeit einen constanten Gehalt von 25 Procent wasserfreier Säure zeigt; bei + 20° ist dieser constant bleibende Gehalt 24,4, bei 100° 20,7 Procent. Leitet man so lange Salzsäuregas in Wasser, bis dieses

damit gesättigt ist, so steigert sich der Gewichtsprocentgehalt der Flüssigkeit an wasserfreier Säure bei 0° auf 45,2, bei 12° auf 43,2, bei 20° auf 41,9 bei 40° auf 38,8, bei 60° auf 35,9.

Das spec. Gewicht der bei 0° gesättigten wässerigen Salzsäure beträgt 1,211; bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, verbreitet sie in Folge der Abdunstung von Salzsäuregas, welches sich mit der Luftfeuchtigkeit zu wässeriger Säure verdichtet, dicke weiße Nebel und schwächt sich allmälig ab bis zu einem Säuregehalte von 25,3 Procent, entsprechend ungefähr 6 Molekülen Wasser auf 1 Molekül Säure. Diese Säure hat das spec. Gewicht 1;128 und siedet bei 106°. Beim Kochen derselben entweichen salzsäurereichere Dämpfe, bis das spec. Gewicht der siedenden Flüssigkeit auf 1,1 gesunken ist und eine Säure von dieser Dichtigkeit, mit $20\frac{1}{3}$ Procent Chlorwasserstoff unverändert überdestillirt. Das spec. Gewicht des Dampfes dieser Säure ist 0,695, entsprechend demjenigen eines unverdichteten Gemenges von 1 Volum Salzsäuregas und 16 Volumen Wasserdampf. An sehr feuchter Luft verdünnt es sich, in sehr trockener Luft concentrirt es sich bis zu 25 Procent Säuregehalt.

Das Verhältniß des Säuregehaltes wässeriger Salzsäure zum specifischen Gewichte ist aus nachstehender, von Ure entworfenen und für die Temperatur von 15° gültigen Tabellen zu ersehen:

Spec. Gew.	Procentgehalt an H Cl	Spec. Gew.	Procentgehalt an H Cl	Spec. Gew.	Procentgehalt an H Cl	Spec. Gew.	Procentgehalt an H Cl
1,2000	40,777	1,1494	30,174	1,0980	19,980	1,0477	9,786
1,1982	40,369	1,1473	29,767	1,0960	19,572	1,0457	9,379
1,1964	39,961	1,1452	29,359	1,0939	19,165	1,0437	8,971
1,1946	39,554	1,1431	28,951	1,0919	18,757	1,0417	8,563
1,1928	39,146	1,1410	28,544	1,0899	18,349	1,0397	8,155
1,1910	38,738	1,1389	28,136	1,0879	17,941	1,0377	7,747
1,1893	38,330	1,1369	27,728	1,0859	17,534	1,0357	7,340
1,1875	37,923	1,1349	27,321	1,0838	17,126	1,0337	6,932
1,1857	37,516	1,1328	26,913	1,0818	16,718	1,0318	6,524
1,1846	37,108	1,1308	26,505	1,0798	16,310	1,0298	6,116
1,1822	36,700	1,1287	26,098	1,0778	15,902	1,0277	5,707
1,1802	36,292	1,1267	25,690	1,0758	15,494	1,0259	5,301
1,1782	35,884	1,1247	25,282	1,0738	15,087	1,0239	4,893
1,1762	35,476	1,1226	24,874	1,0718	14,679	1,0220	4,486
1,1741	35,068	1,1206	24,466	1,0697	14,271	1,0200	4,078
1,1721	34,660	1,1185	24,058	1,0677	13,863	1,0180	3,670
1,1681	33,845	1,1164	23,650	1,0657	13,456	1,0160	3,262
1,1661	33,437	1,1143	23,242	1,0637	13,049	1,0140	2,854
1,1641	33,029	1,1123	22,834	1,0617	12,641	1,0120	2,447
1,1620	32,621	1,1102	22,426	1,0597	12,233	1,0100	2,039
1,1599	32,213	1,1082	22,019	1,0577	11,825	1,0080	1,631
1,1578	31,805	1,1061	21,611	1,0557	11,418	1,0060	1,124
1,1557	31,398	1,1041	21,203	1,0537	11,010	1,0040	0,816
1,1537	30,990	1,1020	20,796	1,0517	10,602	1,0020	0,408
1,1515	30,582	1,1000	20,388	1,0497	10,194		

Die rohe Salzsäure des Handels hat in der Regel ein spec. Gew. von 1,16, enthält also gegen 33 Procent wasserfreie Säure; obschon sie von dem Sättigungspunkte noch ziemlich weit entfernt ist, raucht sie stark an der Luft, da ihr Dampf sich mit dem Wasserdampfe der Luft zu einer wässerigen, minder flüchtigen Säure verdichtet. Durch aufgelöste organische Stoffe und andere verunreinigende Beimengungen ist sie gelblich gefärbt; diese Färbung verschwindet beim Verdünnen mit Wasser. Die reine Salzsäure, wie sie vom experimentirenden Chemiker gewöhnlich benutzt wird, ist schwächer als die rohe Säure und raucht daher nicht oder schwach; gewöhnlich beträgt ihr spec. Gewicht zwischen 1,11 und 1,125. Ihre Anwendung als Reagens verlangt, daß sie vor dem Gebrauche auf ihre Reinheit geprüft werde; letztere erkennt man daran, daß sie beim Abdunsten in einem Schälchen keinen Rückstand läßt, sich also frei von Salzen erweist; ferner daß sie nach gehöriger Verdünnung mit Wasser sich mit Rhodankalium nicht röthet (Eisenoxyd), mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag von Schwefelarsen, mit Chlorbaryum keine Fällung von schwefelsaurem Baryum giebt, daß Blattgold sich nicht darin löst, wie dies z. B. mit der rohen Säure vermöge ihres Gehaltes an freiem Chlor geschieht; mit Zinnchlorür versetzt oder Zink auflösend darf sie keinen Schwefelwasserstoff entwickeln; letzteres würde die Gegenwart von schwefliger Säure verrathen.

§. 164. Was nun das chemische Verhalten der Salzsäure betrifft, so ist sie eine der stärkeren Mineralsäuren und wird, wo es sich um eine kräftige chemische Action handelt, häufig schon darum vorzugsweise vor Schwefelsäure ꝛc. gewählt, weil die Produkte, welche sie bildet, in Wasser löslich sind. Bei den gewöhnlichen chemischen Versuchen, in's Besondere auch bei Untersuchung von Ackererden, Aschen, Düngungsmitteln ꝛc. dient sie zum Auflösen des an Kohlensäure und Phosphorsäure gebundenen Kalks, desgleichen der Magnesia, der Thonerde, der Oxyde des Eisens und Mangans, auch zur Zersetzung des auf diesem Wege zersetzbaren Theiles kieselsaurer Verbindungen. Zu den ihre ausgedehnte Benutzung motivirenden Eigenschaften gehört auch die Flüchtigkeit, vermöge deren, nachdem sie ihre Wirksamkeit ausgeübt hat, der Ueberschuß durch Verdampfen leicht entfernt werden kann. Bei allen diesen Verwendungen bedient man sich immer nur der wässerigen Salzsäure und läßt sie theils bei gewöhnlicher, theils bei erhöhter Temperatur wirken. Der den Experimentator belästigende Dampf stärkerer Säure und die ausreichende Wirksamkeit der nicht über 20 bis 25 Procent haltigen oder noch außerdem mit Wasser mehr oder weniger verdünnten wässerigen Säure sind der Grund, daß man gewöhnlich von 40procentiger auch dann keinen Gebrauch macht, wo eine so starke Säure sich sehr nützlich erweisen würde, und daß man aus Unkenntniß ihres Werthes zu anderen Mitteln, z. B. der Digerirung der betreffenden Stoffe mit Schwefelsäure oder zum Schmelzen derselben mit saurem schwefelsaurem Kalium seine Zuflucht nimmt. Sollen Erdgemische oder Mineralien einer kräftigeren chemischen Action unterworfen werden, so bringt man zweckmäßig eine so starke Salzsäure mit der betreffenden Substanz in ein starkwandiges

Glasrohr von hartem, schwer zersetzbarem Glase und legt es nach dem Zuschmelzen so lange ins Wasserbad, bis die beabsichtigte Einwirkung resp. Auflösung vollendet ist. — Gegenüber der Leichtlöslichkeit, wodurch sich die Chlormetalle im Allgemeinen auszeichnen, sind einzelne, nämlich das Chlorsilber, $AgCl$, und das Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2, durch Unlöslichkeit ausgezeichnet, weshalb Salzsäure in Silber- und Quecksilbersalzlösungen unlösliche Niederschläge giebt. Zu den schwerlöslichen Verbindungen gehören Chlorblei, $PbCl_2$ und Kupferchlorür, Cu_2Cl_2. Einzelne Chlormetalle, welche in reinem Wasser leicht löslich sind, sind in Salzsäure schwerlöslich, z. B. Chlorbaryum, worauf der Anfänger im Experimentiren, da er durch dieses Verhalten leicht zu Täuschungen veranlaßt werden kann, aufmerksam sein muß. Zu den in Salzsäure viel leichter als in Wasser löslichen, den Agriculturchemiker besonders interessirenden Körpern gehört der Gyps.

Von den chemischen Eigenschaften der Salzsäure ist außerdem noch Folgendes zu bemerken. Sie röthet, selbst im vollkommen trockenen Zustande, Lackmuspapier stark. Der Einwirkung hoher Temperatur widersteht sie, so daß das Gas in den stärksten Hitzegraden unzersetzt bleibt. Auch von Sauerstoff wird sie nur schwach afficirt; die Rivalität des Sauerstoffs und des Chlors in der Affinität zum Wasserstoff macht sich erst bei Glühhitze geltend, so daß ein Gemenge von Salzsäuregas und atmosphärischer Luft über glühende Steine geleitet, Wasser und freies Chlor giebt. Das Sonnenlicht wirkt in ähnlicher Weise: wässerige Salzsäure mit sauerstoffhaltiger Luft in Berührung wird im Sonnenlichte unter Absorption des Sauerstoffs theilweise zersetzt, so daß nachher freies Chlor darin nachgewiesen werden kann, während auf wässeriges Chlor das Sonnenlicht bekanntlich umgekehrt wirkt, d. h. Sauerstoff frei macht und die Bildung von Salzsäure veranlaßt.

Bei der gewöhnlichen Benutzung der Salzsäure zur Auflösung von Metallen oder Oxyden wirkt Wasser mit, welches die gebildeten Chlormetalle löst; es kann aber auch trockene Salzsäure sich mit wasserfreien Oxyden zu Chlormetall und Wasser umsetzen; bei einigen, z. B. der Baryterde, geschieht dies unter Erglühen. Ebenso steht der unter Wasserstoffentwickelung erfolgenden Auflösung von Zink in wässeriger Säure das Verhalten der gasförmigen Säure gegen viele Metalle gegenüber, welche in dem Gase theils bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. Kalium, theils bei erhöhter Temperatur, z. B. Zink, das Chlor der Chlorwasserstoffsäure binden und Wasserstoff frei machen.

Das Verständniß der Vorgänge bei der Einwirkung der Salzsäure auf organische Körper macht ein näheres Eingehen auf letztere nöthig, fällt daher der organischen Chemie anheim. Es möge daher genügen, hier daran zu erinnern, daß sie auf die lebenden Körper im Allgemeinen wie eine starke Säure und daher ätzend, überhaupt feindselig, wenn auch in ersterer Beziehung der Schwefelsäure weit nachstehend, wirkt. Wo Salzsäuredämpfe reichlich sich in der Atmosphäre verbreiten, wirken sie ertödtend auf die benachbarte Vegetation. Eine sehr bemerkenswerthe

physiologische Beziehung, wodurch die Salzsäure dem thierischen Leben dient, ist ihre Betheiligung am Verdauungsprocesse.

§. 165. Die Anwendung der Salzsäure betreffend, ist außer dem, was schon früher bei verschiedenen Gelegenheiten darüber gesagt ist, hier noch an die den Agriculturchemiker interessirenden Beziehungen besonders zu erinnern. Gleichwie sie ihm bei seinen agronomischen Untersuchungen zum Auflösen von Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Thonerde ꝛc. und den Verbindungen dieser Metalle mit Phosphorsäure behülflich ist, liegt es dem Agriculturchemiker nahe, ihre auf gleichem Verhalten beruhende Ausbeutung zur Aufschließung verschiedener unlöslicher Verbindungen zu benutzen, deren Bestandtheile hierdurch der Pflanzennahrung dienstbar gemacht werden sollen. Es würde hier besonders das phosphorsaure Calcium in Betracht kommen. Zum Aufschließen der Phosphorite ꝛc. aber kann die Salzsäure nur beschränkte Anwendung finden, erstens, weil der Preis derselben meistens höher ist als derjenige der Schwefelsäure und dann besonders wegen des beim Aufschließen sich bildenden Chlorcalciums, welches schon allein seiner wasseranziehenden Kraft wegen nicht in größerer Menge einem Ackerboden zugeführt werden kann, während der bei dem Aufschließen mit Schwefelsäure gebildete Gyps den Werth des erhaltenen Superphosphats erhöht. Einzelne Superphosphatfabriken, welche Leim als Nebenprodukt gewinnen, ziehen den Knochen die Knochenerde mit Salzsäure aus, fällen aus der Lösung die Phosphorsäure wieder mit Kalk und schließen das so gebildete phosphorsaure Calcium mit Schwefelsäure auf.

Zum Zwecke der Bindung von Ammoniak in geschlossenen Räumen, besonders in Schaf- und Pferdeställen, verdient die Benutzung der Salzsäure nur insofern Empfehlung, als sie vermöge ihrer Abdunstung, wenn sie an passenden Plätzen in flachen Steinzeug- oder Glasschalen hingestellt wird, das der Luft beigemengte Ammoniak schneller bindet; man wird zu diesem Zwecke in der Regel aber Schwefelsäure oder Gyps u. s. w. nehmen, da die bei Anwendung von Salzsäure gebildeteten Nebel von Chlorammonium (Salmiak) die Schleimhäute der Thiere leicht angreifen.

§. 166. Das Königswasser. So wurde schon von den älteren Chemikern, weil es Gold, den König der Metalle, auflöst, ein Gemisch von 1 Theil starker Salpetersäure mit 2 bis 4 Theilen starker Salzsäure, oder auch eine in gleichem Sinne wirkende Auflösung von Kochsalz oder Salmiak in Salpetersäure genannt. Gold, ebenso Platin, wird weder von bloßer Salzsäure noch von bloßer Salpetersäure gelöst; das Gemisch beider Säuren wirkt auf jene Metalle und in gleichem Sinne auf verschiedene andere Körper, vermöge des aus der Salzsäure durch die Oxydation ihres Wasserstoffs frei werdenden Chlors, welches mit dem Gold, Platin, dem unlöslichen Quecksilberchlorür ꝛc. lösliche Chloride bildet. Die Gegenwart des von dem Chlor leicht angreifbaren Goldes befördert die Wirkung der beiden Säuren auf einander, theils vermöge der Affinität des Metalls zum Chlor, theils indem es das freigewordene Chlor bindet und einer neuen Quantität desselben zur Auflösung in der Flüssigkeit Raum giebt. Wärme unterstützt den Proceß. Die bei dem

Processe aus dem Gemische sich entwickelnden, in Farbe und Geruch an Untersalpetersäure erinnernden Dämpfe sind nicht Untersalpetersäure, sondern enthalten neben Stickstoff und Sauerstoff auch Chlor in chemischer Verbindung. Beim Erhitzen bloßer Gemische von Salzsäure und Salpetersäure entwickeln sich Dämpfe, aus welchen bei hinreichend starker Abkühlung sich flüssige Verbindungen verdichten, welche die Zusammensetzung N O Cl und N O Cl_2 haben. Die erstere Verbindung kann sich mit Metallchloriden verbinden und bildet mit ihnen gut krystallisirende und größtentheils unzersetzt sublimirende Verbindungen.

Beziehungen des Chlors zu den lebenden Organismen.

§. 167. Aus dem constanten Vorkommen von Chlorverbindungen in den Pflanzen und besonders daraus, daß die Existenz vieler Gewächse, nämlich derjenigen, welche der sogenannten Salzflora angehören, an die Bedingung des reichlichen Vorhandenseins jener Verbindungen in dem Nahrungsmedium jener Gewächse geknüpft ist, dürfen wir wohl mit Recht schließen, es seien an dem vitalen Stoffumsatze in der lebenden Pflanze Chlorverbindungen wesentlich betheiligt. In wie weit hieraus agronomische Folgerungen zu ziehen sind, soll beim Kochsalz, als der hierbei besonders in Betracht kommenden Chlorverbindung, näher beleuchtet werden. Der Gehalt der gewöhnlichen Pflanzenaschen an Chlorverbindungen ist nicht maßgebend für die in der lebenden Pflanze vorhanden gewesene Menge von Chlor, da von derselben je nach dem Hitzegrade und den sonstigen bei der Einäscherung concurrirenden Umständen durch Verflüchtigung mehr oder weniger verloren geht. Wenn daher diesem Verluste bei den meisten bisher publicirten Aschenanalysen nicht durch geeignete besondere Mittel vorgebeugt war, so geben dieselben kein genügendes vergleichendes Bild von dem Unterschiede der verschiedenen Pflanzen, oder speciell der Culturgewächse, in dem Gehalte an Chlor. Von einer näheren Beziehung der Chlorverbindungen zu den Ernährungsvorgängen wissen wir im Ganzen erst wenig. Nach den Versuchen von Nobbe scheint es, als ob die Gegenwart von Chlorverbindungen nöthig sei, um die in den Blättern gebildete Stärke löslich zu machen und damit die Ueberführbarkeit derselben in andere Pflanzenorgane zu vermitteln. — Freies Chlor kann auf die Pflanzen im Allgemeinen nur eine nachtheilige Wirkung ausüben. Ob es in sehr verdünnter Form, sei es nun gasförmig oder als wässerige Lösung, geeignet sei, als Mittel gegen gewisse krankhafte Affectionen oder Zustände der Pflanzen zu dienen, muß dahingestellt sein. — Alexander von Humboldt hat zuerst 1793 die höchst merkwürdige Thatsache beobachtet, daß bei vielen Samen durch Behandlung derselben mit Chlorwasser der Keimungsproceß sehr beschleunigt wird. Die stärkste Wirkung zeigte sich, wenn eine Chlorlösung angewandt wurde, welche auf 4 Volumina Wasser 1 Vol. Chlorgas gelöst enthielt. Eine Lösung von annähernd dieser Concentration würden wir uns am bequemsten dadurch verschaffen können, daß wir 1 Theil

gesättigten Chlorwassers mit der ungefähr zehnfachen Menge reinen Wassers verdünnen. Zum Gelingen des Versuchs ist es außerdem nöthig, daß man die Samen nicht während sie auf Erde oder einem anderen lockeren Stoffe (Flanell, Papier ꝛc.) liegen, mit dem Chlorwasser befeuchtet, sie müssen vielmehr in reinem Chlorwasser liegen und sobald dessen Einwirkung sichtbar geworden ist, aus demselben herausgenommen werden. Läßt man sie zu lange darin liegen, so erstirbt der Keim oder es setzt sich wenigstens der Keimungsproceß nachher, wenn sie in ein der weiteren Entwickelung sonst zusagendes Medium kommen, langsamer und gestörter fort, als wenn sie in reinem Wasser angequellt waren. — Ein praktisch wichtiges Resultat gewann man aus den Humboldt'schen Versuchen, indem man sie auf alte Samen ausdehnte, deren Keimkraft erloschen schien und auf gewöhnlichem Wege nicht wieder erweckt werden konnte: es gelang in vielen Fällen, solche Samen durch richtige Behandlung mit Chlorwasser noch zum Keimen zu bringen. — Es liegt sehr nahe, für die den Keimungsproceß anregende Kraft des Chlors den erklärenden Grund in der durch das Chlor bedingten Oxydationswirkung zu suchen, den Erfolg also mit der Thatsache in Zusammenhang zu bringen, daß die Lebensthätigkeit in dem Samenkorn angeregt wird durch chemische Processe, welche von einer Sauerstoffabsorption ausgehen.

Im thierischen Körper betheiligt sich eben so wenig wie in der lebenden Pflanze freies Chlor irgendwie an den normalen Lebensvorgängen, die Bedeutung der Chlorverbindungen für den thierischen Lebensproceß aber ist unserer Aufmerksamkeit schon durch das Bedürfniß des menschlichen und thierischen Organismus nach Kochsalz, ferner durch das Auftreten von Chlorverbindungen in allen flüssigen und festen Theilen des Körpers und besonders durch die Function der Salzsäure als den Verdauungsproceß unterstützenden Bestandtheils im Magensafte nahe gelegt. — Eingeathmet wirkt freies Chlor schon in kleinen Mengen sehr nachtheilig auf Kehlkopf, Luftröhre und Lunge. Ein voller Athemzug reinen Chlors führt rasch den Tod herbei. Beim Experimentiren mit Chlor oder chlorentwickelnden Gemischen hat man alle Ursache, sich vor den die Gesundheit bedrohenden Wirkungen desselben, welche sich aus seinem chemischen Angriff auf die Respirationsorgane erklären, durch den Gebrauch eines Respirators, durch Vorhalten eines mit Branntwein befeuchteten Tuches vor Nase und Mund, oder indem man in der umgebenden Luft Dämpfe von Ammoniak verbreitet, zu schützen.

Das Brom.

Zeichen: Br, Atomgewicht = 80.

§. 168. Dieses Element entdeckte Balard 1826 in der Mutterlauge des Meerwassers und in der nach dem Herauskrystallisiren des Kochsalzes aus abgedampftem Meerwasser übrig bleibenden Flüssigkeit, und benannte es nach dem penetrant scharfen Geruch (von βρῶμος, der

Gestank). Nach seinem Vorkommen und ganzen Charakter schließt es sich eng an das Chlor an, steht diesem aber in der chemischen Energie und noch weit mehr in der Reichlichkeit des Vorkommens nach. Das Meerwasser und die salinischen Mineralwässer enthalten Brom in der Verbindungsform des sehr leicht löslichen und daher bei der Ausscheidung der übrigen Salze durch Abdampfen in der Mutterlauge zurückbleibenden Brommagnesiums. Der Gesammtgehalt an Chlorverbindungen in dem Meerwasser ist ungefähr 50 bis 80 mal so groß, als derjenige der Bromverbindungen. In dem Wasser des Mittelländischen Meeres z. B. fand man 2,94 Procent Chlornatrium und an Bromverbindungen (als Bromnatrium berechnet) 0,0556 Procent. Im Steinsalz und den Salzsoolen ist das Verhältniß ein sehr variables, so daß darin auf 1 Theil Brom 100 bis über 10000 Theile Chlor kommen. Selbstverständlich muß der relative Bromgehalt der Mutterlaugen ein viel größerer sein: er beträgt durchschnittlich 0,1 bis 0,5 Procent vom Gewicht der möglichst concentrirten Mutterlauge. Besonders ausgezeichnet durch Gehalt an Bromverbindungen ist das Wasser des todten Meeres, derselbe beträgt 0,3 bis 0,4 Procent; der Gehalt an Chlorverbindungen in demselben Wasser ist nur 15 mal so groß. — Aus dem Meerwasser geht das Brom in die organische Schöpfung des Meeres über; es findet sich in allen Seepflanzen, verhältnißmäßig weniger reichlich in den Seethieren. Leider fehlt es noch fast ganz an vergleichenden quantitativen Ermittelungen über den Gehalt der im Meere, überhaupt an salzigen Standorten lebenden Gewächse und der auf die Ernährung von den Erzeugnissen des Meeres angewiesenen Thiere an Brom. Man hat bei der Untersuchung dieser Organismen überwiegend die Aufmerksamkeit dem Jod zugewendet und daneben das Brom entweder ganz unbeachtet gelassen, oder ihm nur eine untergeordnete Rücksicht geschenkt. — Unter den bromhaltigen Mineralien sind noch einzelne in Mexiko und Chile vorkommende Silbererze (Chlorbromsilber), der Chilisalpeter und schlesische Zinkerze zu erwähnen. Der angeblich geringe Gehalt von Süßwasseralgen und Landpflanzen an Brom, ebenso wie seine Gegenwart in Steinkohlen, bedarf noch näherer Prüfung.

Als Material zur Darstellung des Broms bedient man sich der Mutterlaugen der auf Kochsalz verarbeiteten Soolwässer und des Meerwassers, auch der Varecsodafabriken sowie der bei der Verarbeitung der Staßfurter Kalisalze erhaltenen. Sollte das Brom technische Verwendung im großen Maßstabe finden, so dürfte man vielleicht zu diesem Behufe an die Ausbeutung des reichlichen Bromgehaltes im Wasser des todten Meeres denken. Versetzt man eine Mutterlauge mit Chlorwasser, so wird das Brom aus dem Brommagnesium durch das Chlor frei gemacht und färbt die Flüssigkeit, indem es in derselben gelöst bleibt, bräunlich gelb. Ist der Bromgehalt nicht zu gering, so kann man an dem eingetretenen Maximum der Färbung bei fortgesetztem Zusatz von Chlorwasser einigermaßen erkennen, ob alles Brom frei gemacht ist; durch ferner zugesetztes Chlorwasser würde die Färbung wieder lichter werden, da sich dann Chlorbrom bildet. Durch Schütteln des Gemisches mit

Schwefeläther wird das freie Brom auf diesen übertragen, so daß man nun ein bromreiches Gemisch hat, aus welchem nachher leicht reines Brom sich darstellen läßt. Zur Reindarstellung benutzt man auch wohl die Löslichkeit des Brombaryums in Alkohol (in welchem Chlorbaryum unlöslich ist). — Die directe Abscheidung von Brom aus der Mutterlauge geschieht im Großen durch Destillation derselben nach Zusatz von soviel Schwefelsäure und Braunstein, als gerade nothwendig ist, das Brom aus seinen Verbindungen frei zu machen; da diese nämlich leichter zersetzbar sind als die begleitenden Chlorverbindungen, so wird bei richtigem Verhältniß der Materialien nur das Brom und nicht zugleich Chlor abgeschieden. Das Destillat ist neben etwas reinem Brom hauptsächlich eine wässerige Lösung desselben. Der Versuch läßt sich auch in kleinerem Maßstabe ausführen und zwar am besten mit der Modification, daß man die Mutterlauge zuerst mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, zu der von dem niedergeschlagenen Gypse abgeklärten Flüssigkeit statt des Braunsteins eine kleinere Quantität (etwa auf 1 Liter Mutterlauge 0,5 bis 1 Gramm) saures chromsaures Kalium hinzufügt und nun das Gemisch in einem mit Entbindungsrohr versehenen Glaskolben erhitzt. Nach kurze Zeit andauerndem Kochen ist alles Brom übergegangen; beim beginnenden Kochen sieht man das Brom an der braunrothen Farbe seines Dampfes durch das Entbindungsrohr hindurchgehen, auch wohl einzelne Tropfen des flüssigen Broms sich in der Vorlage absetzen.

Das Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkel rothbraune, in größerer Masse fast schwarz, in dünnen Schichten hyacinthroth erscheinende Flüssigkeit von 2,966 (bei 0^0 3,187) spec. Gewicht und stark hervortretendem chlorartigen Geruch, auch dem Chlor ähnlicher heftiger Einwirkung des Dampfes auf die Athmungsorgane Bei $-7,3^0$ erstarrt es, unter Verminderung seines Volumens um 6 Procent, zu bräunlichgrauen, graphitartigen, blätterigen Krystallen. Da der Siedepunkt bei $+58^0$ liegt, so verdampft es schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich. Das spec. Gewicht des Dampfes ist $= 5,393$; derselbe ist dunkelbraunroth gefärbt, mit Luft verdünnt dem Dampfe der Untersalpetersäure ähnlich. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 Theile Wasser ungefähr 3 Theile Brom; in 100 Theilen einer concentrirten Bromlösung ist daher gegen 4 mal soviel Brom als in einer gleichen Menge concentrirter Chlorlösung Chlor enthalten. Die röthlichgelbe Lösung schmeckt herbe; am Lichte zersetzt sie sich, analog dem Verhalten des Chlorwassers, indem unter Abscheidung von Sauerstoff Bromwasserstoffsäure entsteht. Unter $+4^0$ bildet Brom mit Wasser ein rothgefärbtes krystallinisches Hydrat, welches ebenso wie das Chlorhydrat 5 Moleküle Wasser enthält.

Was von dem allgemeinen chemischen Charakter des Chlors gesagt ist, findet volle Anwendung auch auf das Brom. Dieses ist jedoch von beiden Elementen das der chemischen Energie nach schwächere. Zu den vielen Einzelheiten, in denen sich die Aehnlichkeit des Broms mit dem Chlor ausspricht, gehört namentlich auch seine durch das Licht gesteigerte große Verwandtschaftskraft zum Wasserstoff und das daraus hervorgehende Verhalten zu organischen Körpern, also die zerstörende Kraft,

welche es auf organische Farb-, Riech- und miasmatische Stoffe ausübt. Als Bleich- und Desinficirungsmittel hat das Brom bis jetzt dem Chlor wegen seines viel höheren Preises nachstehen müssen; wo dieser im Verhältnisse zum Werth der Leistung nicht in Betracht kommt, bietet es den Vorzug des flüssigen Aggregatzustandes und dadurch der Concentration einer großen Leistungsfähigkeit auf kleinem Raum.

Die durchgreifende chemische Aehnlichkeit des Broms mit dem Chlor gestattet uns, über die meisten Verbindungen desselben, sofern sich bei ihnen die entsprechenden Verhältnisse des Chlors mehr oder weniger wiederholen, hinwegzugehen. — Es ist hier nur noch die Verbindung beider Elemente unter einander zu erwähnen. Leitet man Chlor durch Brom und kühlt die Dämpfe in einer Kältemischung ab, so erhält man Chlorbrom als eine rothgelbe, sehr dünne und flüchtige Flüssigkeit, welche sich in Wasser löst und damit in der Nähe des Gefrierpunktes ein blätteriges, krystallinisches Hydrat bildet.

§. 169. Oxyde des Broms. In ähnlicher Weise wie die unterchlorige Säure läßt sich eine wässerige Lösung von unterbromiger Säure, $Br\,O\,H$, erhalten. Diese im Ganzen wenig bekannte Verbindung gleicht ganz der genannten Chlorverbindung. Aus der Auflösung ihres Kaliumsalzes scheidet sich bromsaures Kalium ab, während Bromkalium gelöst bleibt. Die Bromsäure, $Br\,O_3\,H$, ist wie die Chlorsäure nur in wässeriger Lösung bekannt. Diese erhält man am besten durch Zersetzung des Baryumsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure. Diese Lösung läßt sich nur bis zur Syrupsconsistenz concentriren und ist eine farblose, stark sauer schmeckende, leicht zersetzbare und stark oxydirend wirkende Flüssigkeit. Die Ueberbromsäure, $Br\,O_4\,H$, ist ebenfalls nur in wässeriger Lösung bekannt und bildet sich beim Behandeln von Brom mit einer wässerigen Lösung von Ueberchlorsäure.

§. 170. Bromwasserstoffsäure, $Br\,H$. Brom und Wasserstoff verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur selbst im Sonnenlichte nicht mit einander, wohl aber bei mäßiger Wärme durch Vermittelung von Platinschwamm, indem man durch ein erwärmtes Rohr, worin sich dieser befindet, ein Gemenge von Brombampf und Wasserstoffgas leitet; desgleichen wird die Vereinigung derselben zu Bromwasserstoffsäure vermittelt durch eine Flamme oder einen glühenden Körper, ohne daß jedoch der Proceß sich von der Berührungsstelle mit jenem in das übrige Gemisch fortpflanzt. Um Bromwasserstoffsäure aus Brommetallen mittelst einer wässerigen Säure darzustellen, darf als letztere nicht, wie es bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure geschieht, starke Schwefelsäure genommen werden, da diese mit der freiwerdenden Bromwasserstoffsäure sich zu Brom, schwefliger Säure und Wasser umsetzt; wohl aber gelingt es mit Phosphorsäure, da diese zur Abgabe von Sauerstoff nicht disponirt ist. Die vortheilhafteste Art der Darstellung geschieht durch Zersetzung von Phosphorbromür mit Wasser:

$$P\,Br_3 + 3\,H_2\,O = 3\,Br\,H + P\,(OH)^3;$$

es bildet sich hierbei also außer Bromwasserstoffsäure phosphorige Säure. Die Darstellung der concentrirten wässerigen Lösung geschieht am besten

in der Weise, daß man 1 Theil amorphen Phosphor mit 15 Theilen Wasser übergießt und allmälig 10 Theile Brom in kleinen Portionen hinzusetzt, erhitzt und schließlich abdestillirt. Die wässerige Säure erhält man ferner leicht durch Destillation von Bromkalium mit einer Schwefelsäure von demjenigen Verdünnungsgrade (1 Bromkalium, $^3/_4$ Schwefelsäure und 12 Wasser), daß sie von der Bromwasserstoffsäure nicht zersetzt wird. Die Bildung von Bromwasserstoff betreffend, ist noch zu bemerken, daß sie u. a. auch geschieht bei dem Verdampfen einer wässerigen Lösung von Brommagnesium; es dürfte daher Bromwasserstoffsäure in dem Dampfe, welcher sich beim Versieden bromhaltiger Salzsoolen bildet, vielleicht auch Spuren derselben in der vom Meere kommenden Luft, enthalten sein.

Wasserfreie Bromwasserstoffsäure ist ein in vielen seiner Eigenschaften an die Salzsäure erinnerndes Gas von 2,798 spec. Gewicht (entsprechend gleichen Maßen Bromdampf und Wasserstoff, welche sich ohne Verdichtung vereinigt haben). Bei — 70° wird das Gas zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei noch weiterer Abkühlung krystallinisch erstarrt. Auch die wässerige Bromwasserstoffsäure erinnert in ihrem Verhalten an die wässerige Salzsäure. Eine concentrirtere wässerige Bromwasserstoffsäure kommt beim Erhitzen durch Verflüchtigung wasserreicherer Säure, ebenso wie eine schwächere durch Verflüchtigung von Wasser auf das spec. Gew. 1,486 und den Siedepunkt von 125—126°.

Die chemischen Eigenschaften der Bromwasserstoffsäure sind ganz analog denen der Salzsäure; nur ist zu bemerken, daß sie derselben in Affinität zu Basen nachsteht und daß ihr der Wasserstoff durch Körper, welche geneigt sind, Sauerstoff abzugeben, leichter entzogen wird.

Das Jod.

Zeichen: J, Atomgewicht = 127.

§. 171. Nachdem schon 1811 Courtois, ein Salpeterfabrikant zu Paris, in der aus der Asche von Seestrandspflanzen dargestellten Varec-Soda das Jod entdeckt hatte, wurde es erst gegen Ende des Jahres 1813 durch die von Gay-Lussac über diesen neuen Stoff angestellten Untersuchungen den Chemikern allgemeiner bekannt. Den Namen erhielt es nach der violetten Farbe seines Dampfes (ἰώδης, veilchenfarbig).

Das Jod kommt unter ähnlichen Verhältnissen wie das Brom und wie dieses nicht frei in der Natur vor; es ist ein weit verbreitetes, jedoch immer nur sehr sparsam, meistens in verschwindend kleinen Mengen auftretendes Element. Die Gegenwart desselben in den Seepflanzen, welche zu seiner Entdeckung geführt hat, ließ vermuthen, daß es in dem Meerwasser enthalten sein müsse. Es darin nachzuweisen gelang jedoch erst nach vielen vergeblichen Versuchen; es zeigte sich, daß das Meerwasser noch bei weitem nicht 1 Millionstel seines Gewichtes Jod enthält, woraus schon hervorgeht, daß das Jod zu den Körpern gehört, welche

von der lebenden Pflanze in relativ weit größerer Menge aufgenommen werden, als sie in dem ihr zur Aufnahme dargebotenen Gemische löslicher Stoffe enthalten sind. In 100 Theilen der trockenen Substanz verschiedener Fucus-Arten fand man 0,01 bis 0,23 Procent Jod. Vibrans fand in der Asche von bei Warnemünde gesammelten Seepflanzen 0,21 bis 1,67 Procent (letztere Menge in Laminaria saccharina). Daher ist auch die Asche der Fucus- und Ulven-Arten, welche die Varec-Soda der Bretagne und den Kelp von Schottland liefern, verhältnißmäßig reich an Jod; in der Asche der Salsola-Arten dagegen und in andern Strandgewächsen, von denen die spanische Barilla und die römische und sicilische Soda stammen, fand man wenig oder gar kein Jod. Durch Jodgehalt ausgezeichnet sind auch die Meeres-Spongien (Badeschwamm). Unter den Seethieren, in denen sich Jod leicht nachweisen läßt, sind zu nennen: Gorgonia-, Flustra-, Sertularia-, Tubularia-, Rhizostoma-, Asterias-Arten, verschiedene Conchylien (u. a. Austern). Das Vorkommen desselben bei den Fischen ist hauptsächlich repräsentirt durch den Leberthran, d. i. das Fett aus der Leber des Dorsches (Gadus Morrhua und andere Gadus-Arten); der Jodgehalt dieses Fettes beträgt 0,03 bis 0,3 Procent. — Auch in Land- und Süßwasserpflanzen will man Jod gefunden haben. Sein Vorkommen in Gebirgswässern von weniger als 0,1 bis über 10 Milligramm in 1 Liter Wasser ist constatirt und ebenso findet es sich in manchen Mineralien, so namentlich im bituminösen Thonschiefer, in Kalksteinen, Dolomiten, im Steinsalz, Chilisalpeter, in mexikanischem Silber, in Zinkerzen &c. Auch in Steinkohlen und in manchen Torfarten scheint es enthalten zu sein.

Zur Darstellung von Jod dient hauptsächlich die Kelp-Asche; der Jodgehalt des Kelps beträgt 0,25 bis 0,33 Procent. Man zieht den zerkleinerten Kelp zuerst mit Wasser aus und beseitigt aus diesem Auszuge durch Abdampfen und Krystallisiren die meisten löslichen Salze, versetzt die Flüssigkeit darauf bis zu stark saurer Reaction mit Schwefelsäure, trennt sie von den nach einiger Zeit auskrystallisirten schwefelsauren Salzen, destillirt sie darauf mit einer zur Abscheidung des Jods hinreichenden Menge Braunstein und verdichtet die übergehenden Joddämpfe in einer Reihe mit einander verbundener Vorlagen.

§. 172. Das Jod ist ein weicher, schwarzgrauer, graphitartig glänzender, krystallinischer Körper von 4,948 spec. Gewicht (bei + 17°); die durch langsame Sublimation erhaltenen oder aus Jodwasserstoffsäure abgeschiedenen Krystalle lassen deutlicher als die blättrig-krystallinische Masse des käuflichen Jods die rhombenoktaëdrische Form erkennen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet es, so daß es den ihm eigenthümlichen etwas scharfen Geruch entwickelt; es schmilzt bei 107° und siedet bei 180°. Der Dampf zeichnet sich durch schön violette Färbung und durch großes spec. Gewicht aus; letzteres beträgt 8,716. Verdichtet er sich durch Abkühlen, so nimmt das Jod sogleich wieder krystallinische Form an. Beim Erhitzen von Jod an der Luft bemerkt man gewöhnlich oberhalb des violetten Dampfes die Bildung eines bräunlich-rothen Nebels,

welcher aus feinen Jodkrystallen besteht. 1 Theil Jod erfordert 7000 Theile Wasser zu seiner Lösung; der Concentrationsgrad der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten bräunlich-gelben Lösung kann durch Gegenwart sehr kleiner Mengen Chlorjod oder Jodwasserstoffsäure bemerklich größer sein, als der Löslichkeit des reinen Jods in reinem Wasser entspricht. Ausgezeichnete Lösungsmittel für Jod sind: Alkohol, Aether, wässerige Jodkaliumlösung, wässerige Jodwasserstoffsäure, ferner verschiedene ätherische Oele, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Die Auflösung in den erstgenannten Lösungsmitteln ist braun gefärbt, diejenige in Benzin und Chloroform bläulich roth; die Schwefelkohlenstofflösung dagegen erinnert an die Farbe des Joddampfes, zugleich tritt diese Färbung so intensiv hervor, daß man hieran und weil Schwefelkohlenstoff mit wässerigen Jodgemischen geschüttelt denselben das Jod entzieht und sich gefärbt zu Boden senkt, die Gegenwart sehr kleiner Mengen Jod erkennen kann. Häufig benutzt man zu letzterem Zwecke auch Chloroform.

In dem allgemeinen chemischen Charakter ist das Jod dem Chlor und Brom ähnlich, verbindet sich auch wie jene beiden mit vielen anderen Elementen direct und bildet Verbindungen von gleichem Zusammensetzungstypus. Während seine Verbindung mit Wasserstoff die unbeständigste ist, sind seine Sauerstoffverbindungen die beständigsten. Die Pflanzenfarben bleicht es nicht, wirkt überhaupt auf organische Stoffe nicht kräftig zersetzend, scheint sich vielmehr mit manchen derselben, namentlich mit den Membransubstanzen der pflanzlichen und thierischen Gewebe (es färbt dieselben mehr oder minder andauernd braun) zu verbinden. Eine besonders bemerkenswerthe Verbindung bildet Jod mit Stärke, und zwar sowohl der ursprünglich in den Pflanzen geformt enthaltenen, wie der verkleisterten und der in die lösliche Amidulinform umgewandelten. Die Verbindung ist durch intensiv und schön blaue bis blauviolette Färbung ausgezeichnet; sie giebt ein Mittel an die Hand, durch Stärkekleister oder Amidulinlösung kleinste Mengen von Jod aufzufinden, ebenso wie umgekehrt durch Jod allenthalben, besonders bei mikroskopischen Untersuchungen, Stärke aufzufinden und als solche zu constatiren ist. Zum Gelingen der Reaction ist es nöthig, daß das Jod sich im freien Zustande befinde, das Gemisch nicht erwärmt, auch namentlich kein freies Chlor oder Brom vorhanden sei. Wenn man Jod in einer Flüssigkeit aufsucht, so muß man zunächst die geeigneten Mittel, es in freien Zustand zu versetzen, anwenden: ist es als Jodmetall oder als Jodwasserstoffsäure vorhanden, so genügt in den meisten Fällen Zusatz von Salpetersäure, welche etwas Untersalpetersäure enthält; in einer Lösung von nicht mehr als 1 Theil Jod auf 500000 Theile Flüssigkeit tritt bei niederer Temperatur die blaue Jodstärkereaction noch deutlich hervor. Im Chilisalpeter befindet sich das Jod als Jodsäure; um sie zu zersetzen und das Jod daraus der Stärke- (oder in diesem Falle besser der Schwefelkohlenstoff-) Reaction zugänglich zu machen, übergießt man den Salpeter mit Salpetersäure und bringt dann eine Zinnstange in das Gemisch; die

Wirkung beruht darauf, daß das Zinn auf die Salpetersäure und das aus dieser freigemachte Stickoxyd auf die Jodsäure zersetzend einwirkt.

Auf den thierischen Organismus übt das Jod eine, je nach der Menge und Verbindungsform giftige oder medicinisch heilkräftige Wirkung aus; letztere richtet sich besonders auf drüsige Organe. Verschiedene jodhaltige Mineralwässer und sonstige Arzneimittel hatten sich längst in diesem Sinne bewährt, ehe das Jod darin aufgefunden war.

Wenn von den technischen Anwendungen des Jods die Rede ist, so werden wir an eine der bewunderswürdigsten Erfindungen dieses Jahrhunderts, die Photographie erinnert, da diese sowohl in der zuerst von Daguerre ausgebildeten Form, wie auf ihrem gegenwärtigen Standpunkte des Jods als eines wesentlichen Hülfsmittels bedarf.

§. 173. Oxyde des Jods. Die Jodsäure, JO_3 H, wird entweder durch directe Oxydation von Jod mit concentrirtester Salpetersäure dargestellt, durch Zersetzung ihres Kaliumsalzes oder indem man Chlor in Wasser leitet, welches Jod suspendirt enthält. Aus concentrirter wässeriger Lösung krystallisirt die Säure in farblosen sechsseitigen Tafeln; die Krystalle sind luftbeständig, von schwachem, an Jod erinnerndem Geruch, von 4,629 spec. Gewicht; in Wasser ist die Säure sehr leicht löslich; die Auflösung schmeckt sauer und herbe, Lackmuspapier wird davon erst geröthet, dann gebleicht; letzteres Verhalten beruht auf der Geneigtheit der Säure, an viele organische Stoffe und andere oxydirbare Substanzen Sauerstoff abzugeben. Hieraus erklärt sich auch das Freiwerden und Reagiren von Jod, wenn eine Lösung von Jodkalium, welche nicht frei von Jodsäure ist, mit einer Säure versetzt wird. Die trockene Säure, ebenso ihre Salze, im Gemenge mit brennbaren Substanzen erhitzt, verursachen Verpuffungserscheinungen. Jodsaures Natrium ist im Chilisalpeter enthalten. — Wird Jodsäure auf 170° erhitzt, so giebt sie ein Molekül Wasser ab und geht in ihr Anhydrid, $J_2 O_5$ über. Letzteres ist ein weißes, krystallinisches Pulver von 4,48 spec. Gewicht, welches sich bei 300° in Jod und Sauerstoff zersetzt und in Wasser unter Bildung von Jodsäure löslich ist.

Die Ueberjodsäure, JO_4 H, erhält man am besten durch Zersetzung ihres Silbersalzes mit heißem Wasser. Sie krystallisirt in farblosen, schief rhombischen Prismen, welche vermöge ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser schon an der Luft zerfließen; auch sind sie in Alkohol und Aether löslich; die wässerige Lösung zersetzt sich bei raschem Abdampfen. Die Krystalle schmelzen bei 130° und zerfallen bei 200 bis 210° rasch in Wasser, Sauerstoff und Jodsäure-Anhydrid. In der Geneigtheit, in wässeriger Lösung oder beim Erhitzen mit oxydirbaren Substanzen an diese Sauerstoff abzugeben, resp. Verpuffungserscheinungen zu veranlassen, verhält sich die Ueberjodsäure wie die Jodsäure.

§. 174. Jodwasserstoffsäure, HJ. Jod und Wasserstoff vereinigen sich nicht direct mit einander. Die Darstellung der Säure geschieht ähnlich wie die der Bromwasserstoffsäure durch Zersetzung von Phosphorjodür mit Wasser. Ueber Quecksilber läßt sich das Gas nicht auffangen, da es durch das Metall zersetzt wird, indem sich Jodqueck-

silber und Wasserstoff bilden. Die Ansammlung in trockenen Flaschen geschieht durch Einführung des Entbindungsrohres auf den Boden der Flasche, aus welcher das Gas wegen seines großen specifischen Gewichtes die atmosphärische Luft verdrängt. Die wasserfreie Jodwasserstoffsäure ist ein farbloses, ähnlich wie Salzsäure stechend sauer riechendes, an der Luft weiße Nebel bildendes Gas von 4,42 spec. Gewicht. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es durch einen Druck von ungefähr 6 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei — 51° krystallinisch erstarrt. Von Wasser wird es völlig absorbirt. Die wässerige Jodwasserstoffsäure erhält man am besten in der Weise, daß man fein zerriebenes Jod in Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff hindurchleitet, dessen Wasserstoff unter Abscheidung des Schwefels sich mit dem Jod verbindet; die sich bildende wässerige Jodwasserstoffsäure fördert den Proceß, indem sie Jod auflöst; ist letzteres verbraucht, was man an dem Verschwinden der braunen Färbung der Lösung erkennt, und eine dem auf diese Weise erreichbaren Concentrationsgrad der Jodwasserstoffsäurelösung entsprechende Menge verbraucht, so erwärmt man das Gemisch, bis das in der Lösung noch absorbirte Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben ist, und filtrirt die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Schwefel ab. Die stärkste durch Destillation dargestellte Säure hat das spec. Gewicht 1,67, die bei 0° gesättigte Lösung das von 2,0. Die frisch bereitete wässerige Jodwasserstoffsäure ist farblos, in Berührung mit der Luft wird sie aber, indem sich durch Oxydation ihres Wasserstoffs Jod abscheidet, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt, braunroth; bei fortgesetztem Luftzutritt scheidet sich immer mehr Jod ab; kann die Flüssigkeit dasselbe nicht mehr gelöst enthalten, so bilden sich Jodkrystalle. Zu den bemerkenswerthesten Eigenschaften der Jodwasserstoffsäure gehört ihre Geneigtheit, ihren Wasserstoff an Sauerstoff abzugeben, was sich immer an der Freiwerdung von Jod zu erkennen giebt. Dadurch wirkt sie, besonders bei höherer Temperatur, als kräftiges Reductionsmittel, als welches sie besonders in der organischen Chemie vielfache Anwendung findet. Auch Jodsäure ist eine der durch Jodwasserstoffsäure leicht reducirbaren Verbindungen, woher es sich erklärt, daß ein Jodkalium, welches, wie es häufig der Fall ist, jodsaures Kalium enthält, beim Zusatz einer Säure zu der wässerigen Lösung freies Jod giebt.

Das Fluor.

Zeichen: Fl, Atomgewicht = 19.

§. 175. Das Fluor ist im isolirten Zustande noch nicht bekannt, da dasselbe, wie es scheint, von allen Elementen die größte Neigung besitzt, sich mit andern Körpern zu verbinden. Es nimmt aber unser Interesse schon darum in Anspruch, weil Verbindungen desselben, wenn auch meistens nur sparsam, doch allgemein in der Natur verbreitet sind. Der directe Nachweis seines allverbreiteten Vorkommens ist durch den

Mangel eines Reagens etwa von ähnlicher Empfindlichkeit, wie wir es in der Stärke für Jod besitzen, zwar sehr erschwert oder auch unmöglich gemacht; aber schon der Umstand, daß Fluorcalcium in den Knochen und Zähnen der Wirbelthiere enthalten ist, kann als ein sicherer directer Beweis für das Vorhandensein des Fluors auch in anderen Theilen des Thierkörpers, ferner in der Nahrung der Thiere, in den Pflanzen und in den Nahrungsquellen derselben, in den natürlichen Wässern, im Boden und in den verbreiteteren Gebirgsarten, gelten. Unter den fluorhaltigen Mineralien ist besonders der Flußspath, $Ca\,Fl_2$, zu nennen, welcher theils als inniger Gemengtheil (eingewachsen), theils abgesondert in Drusen- und Blasenräumen von körnigem Kalk, Granit, Glimmerschiefer, Porphyr, Gyps, buntem Sandstein, theils als Gangmasse auf Erz- und anderen Gängen, im Glimmerschiefer, Thonschiefer, Granit, Gneiß rc. vorkommt; ferner der als Material zur Darstellung von Aluminium und zur Sodafabrikation verwandte Kryolith, $Al\,Fl_3 + 3\,Na\,Fl$, und der als Edelstein bekannte Topas. Der Apatit ist gewöhnlich fluorcalciumhaltig; der hauptsächlich aus phosphorsaurem Aluminium bestehende Wawellit enthält zugleich Fluoraluminium. — Nach übereinstimmenden Angaben verschiedener Beobachter sind Fluorverbindungen in dem Meerwasser, ebenso in den meisten Quell- und Flußwässern enthalten. In lebenden Körpern hatte man das Fluor zuerst für einen Bestandtheil der Knochen und Zähne erkannt; über die Mengenverhältnisse schwanken die Angaben noch sehr, was wohl hauptsächlich in dem Mangel einer zuverlässigen Methode der quantitativen Bestimmung kleinerer Mengen Fluor begründet ist. In fossilen Knochen hat man beträchtlich mehr Fluor gefunden als in denen der jetzt lebenden Thiere. In den Pflanzen ist Fluor besonders nachgewiesen in verschiedenen Equisetum-Arten, in Dactylis caespitosa, Elymus arenarius und im Zuckerrohr, also vorzugsweise in kieselreichen Gewächsen.

Da die bisherigen Versuche, das Fluor isolirt aufzusammeln, an seiner alle anderen Elemente übertreffenden Affinität zu den Stoffen, mit denen es bei seiner Freiwerdung in Berührung kam, gescheitert sind, so läßt sich von seinen Eigenschaften nichts Befriedigendes aussagen; die verschiedenen Angaben über das vermeintlich isolirte Fluor stimmen darin überein, daß es ein eigenthümlich riechendes, das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzendes Gas sei.

Verbindungen des Fluors mit Sauerstoff sind nicht bekannt. Die Wasserstoffverbindung, durch ihre Eigenschaft Glas zu ätzen ausgezeichnet, schließt sich ganz den Wasserstoffsäuren an, ebenso wie die Verbindungen des Fluors mit den Metallen ganz den Charakter der Haloïdsalze haben. Von den Metalloïden sind es außer Wasserstoff hauptsächlich Bor und Silicium, deren Verbindungen mit Fluor wir näher kennen.

Borfluorid (Fluorbor), BFl_3, bildet sich, wenn ein inniges Gemenge von 2 Theilen pulverisirtem Flußspath und 1 Theil Borsäure-Anhydrid in einem eisernen Rohre der Weißglühhitze ausgesetzt wird. Bei der leichter ausführbaren Darstellung des Borfluorids durch Erwärmen eines Gemenges von 2 Theilen Flußspath und 1 Theil Bor-

säure-Anhydrid mit 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einem Glasgefäße erhält man ein Produkt, welches nicht frei von Fluorkiesel ist. Das Borfluorid ist ein an der Luft stark rauchendes, erstickend riechendes, farbloses Gas von 2,3 spec. Gewicht. Aus der Luft und anderen Stoffen, mit denen es in Berührung kommt, zieht es begierig Wasser an; ein Theil des Wassers löst 700 Raumtheile des Gases. Das spec. Gewicht einer solchen concentrirten Lösung ist = 1,77; dieselbe dunstet beim Erwärmen $^1/_5$ des Gases ab, stärker erwärmt giebt sie sodann Dämpfe, welche sich beim Erkalten zu einer Flüssigkeit von 1,58 spec. Gewicht verdichten (Fluorborsäure). Diese gleicht in ihrem äußeren Verhalten und in ihrer zerstörenden Wirkung auf organische Stoffe der Schwefelsäure. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung scheidet sich Borsäure ab und es bildet sich Borfluorwasserstoffsäure, $B\,Fl_4\,H$, welche sich beim Verdampfen der Auflösung in Borfluorid und Fluorwasserstoffsäure zersetzt.

Siliciumfluorid, $Si\,Fl_4$, bildet sich beim Zusammentreten von pulverisirter Kieselsäure oder einer kieselsauren Verbindung (z. B. Glas) mit Flußspath und concentrirter Schwefelsäure. Es ist ein farbloses, eigenthümlich stechend riechendes, an der Luft weißen Nebel bildendes, bei sehr niedriger Temperatur und unter starkem Druck sich zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtendes Gas von 3,574 spec. Gewicht; zersetzt sich mit Wasser in Berührung sogleich zu Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure, welche im Wasser gelöst bleibt, während die Kieselsäure sich gallertartig ausscheidet.

§. 176. Die Fluorwasserstoffsäure, $Fl\,H$. Die Bildung dieser Säure aus Fluorcalcium und Schwefelsäure erklärt sich analog derjenigen der Salzsäure aus Kochsalz oder einem anderen Chlormetall und Schwefelsäure. Zu ihrer Darstellung und Aufsammlung müssen Gefäße aus Blei oder Platin angewandt werden, da die Säure auf diese Metalle keine Einwirkung ausübt. Leitet man den aus der Platin- oder Bleiretorte, worin ein Gemisch von Flußspathpulver und Schwefelsäure erwärmt wird, entwickelten Dampf in ein aus demselben Metall bestehendes, stark abgekühltes U-rohr, so verdichtet sich darin eine farblose, an der Luft stark rauchende, saure, stark ätzende Flüssigkeit von 0,9879 spec. Gewicht, welche bei $+ 19^0$ siedet und bei $- 34^0$ noch nicht erstarrt. Das Gas wird von Wasser begierig absorbirt und giebt damit eine wässerige Säure, welche zu weiterem Gebrauche in Platin- oder Bleiflaschen, statt deren auch Kautschukflaschen dienen können, aufbewahrt werden muß.

Die interessanteste Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure (oder Flußsäure) ist die Energie, womit sie auf Kieselsäure oder kieselsaure Verbindungen, zu denen auch Glas gehört, einwirkt und worauf ihre Anwendbarkeit zum Glasätzen, desgleichen zum Aufschließen kieselsäurehaltiger Mineralien, beruht. Die Entdeckung der Kunst, mittelst eines Gemisches von Flußspath und starken Säuren Zeichnungen auf Glas zu ätzen, datirt schon von 1670, wo sie der Nürnberger Künstler Schwanhardt ausübte. Der chemische Vorgang bei der Wirkung der Flußsäure auf Kieselerde oder Silicate beruht auf der großen Affinität des Fluors

zum Silicium, besteht also darin, daß sich Siliciumfluorid und Wasser bilden:

$$Si\,O_2 + 4\,H\,Fl = Si\,Fl_4 + 2\,H_2\,O.$$

Da nun Siliciumfluorid sich mit überschüssigem Wasser zu Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure umsetzt, so werden diese Produkte sich bilden, wenn statt concentrirter Schwefelsäure eine verdünntere auf Flußspath wirkt. Ebenso bildet sich beim Eintragen von Kieselsäure in concentrirte Flußsäure Kieselfluorgas, während sie sich in verdünnter Flußsäure löst, indem die unter diesen Umständen frei gewordene Kieselerde gelöst bleibt und Kieselfluorwasserstoffsäure an und für sich löslich ist. Da der gewöhnliche Flußspath kieselerdehaltig ist, so entweicht bei der Darstellung der Flußsäure mit der letzteren zugleich Fluorkiesel und die wässerige Flußsäure ist kieselfluorwasserstoffsäurehaltig, was für die gewöhnlichen Verwendungen derselben ohne nachtheilige Bedeutung ist. Die Verunreinigung kann dadurch entfernt werden, daß man einer solchen wässerigen Säure Fluorkalium zusetzt, von dem dadurch gefällten Kieselfluorkalium die Flüssigkeit abgießt und nochmals destillirt. — Bei der Darstellung und dem Experimentiren mit Flußsäure ist Einathmung der Dämpfe sorgfältigst zu vermeiden, da dieselben leicht tödtlich wirken. — Das Glasätzen mit Flußsäure, was auch für den experimentirenden Chemiker werthvoll sein kann, sofern sich dadurch Graduirungen, Inschriften rc. auf Glasapparaten leicht und ohne Beeinträchtigung der Festigkeit d. Glases bewerkstelligen lassen, geschieht, indem man die Glasfläche mit Wachs oder einem durch Auflösen von 6 Theilen Mastix, 1 Thei, Asphalt und 1 Theil Wachs in Terpentinöl bereiteten Firniß überziehtl mittelst einer Metallspitze die einzuätzenden Theilstriche, Worte oder Zeichnungen weggravirt und nun die Glasfläche entweder den Dämpfen der Säure aussetzt oder die wässerige Säure darauf wirken läßt; nach dem Wegnehmen des Ueberzugs erscheint alle Gravirung als Vertiefung im Glase; letztere ist nach Anwendung von Säuredämpfen matt, beim Gebrauche flüssiger Säure wird sie glatt. Nach demselben Princip verfährt man auch, um den Fluorgehalt von Knochen oder einer andern auf Fluor zu untersuchenden Substanz zu erkennen: diese wird in einem Platintiegel mit Schwefelsäure angerührt, der Tiegel mit einer mit Firniß überzogenen und gravirten Glasplatte bedeckt und vorsichtig erwärmt; war Fluor vorhanden, so findet man die Glasfläche nach dem Hinwegnehmen der Firnißschicht angeätzt.

§. 177. Die Kieselfluorwasserstoffsäure, $Si\,Fl_6\,H_2 = Si\,Fl_4 + 2\,Fl\,H$. Die Bildung dieser Säure aus Siliciumfluorid und Wasser sowie aus Kieselsäure und wässeriger Flußsäure wurde schon im vorigen §. erwähnt. Die Darstellung der wässerigen Lösung pflegt so zu geschehen, daß man das aus einem Glaskolben, worin sich ein Gemenge von Glaspulver, Flußspath und Schwefelsäure befindet, entwickelte Fluorkieselgas in einen Glascylinder leitet, auf dessen Boden sich Quecksilber und darüber Wasser befindet; das Entbindungsrohr führt bis unter das Quecksilber, damit durch die beim Zusammenkommen des Fluorkiesels mit Wasser sich bildende Kieselgallerte die Mündung des Entbindungs-

rohrs sich nicht verstopfen könne. Man kann das Hindurchleiten von Fluorkiesel durch das Wasser fortsetzen, bis das Wasser das Anderthalbfache seines Gewichts von dem Gase aufgenommen und sich in eine dicke, an der Luft rauchende Gallerte verwandelt hat; wird diese abgepreßt, so bleibt die Kieselerde in dem Preßtuche, die abgepreßte Flüssigkeit ist nach dem Filtriren eine klare, starksaure Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure, welche das Glas nicht angreift und daher in Glasgefäßen aufbewahrt werden kann. Versucht man sie über einen gewissen Concentrationsgrad einzudampfen, so zerfällt sie in Fluorkiesel und Fluorwasserstoffsäure, weshalb, wenn die Verdampfung in Glasgefäßen geschieht, diese angefressen werden.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine zweibasische Säure und giebt gut charakterisirte Salze. Auffallend ist es und zu analytischen Zwecken anwendbar, daß ihre Verbindungen mit den Alkalimetallen unlöslich sind, während die sonstigen Alkalisalze sich durch Löslichkeit auszeichnen. Auf der Unlöslichkeit der Baryumverbindung gegenüber der Löslichkeit des Kieselfluorstrontiums beruht ein Mittel, diese beiden alkalischen Erden von einander zu trennen.

Das Cyan.

$C_2 N_2$.

§. 178. Obschon das Cyan ein zusammengesetzter Körper ist, so motivirt sich seine Aufnahme in die Reihe der Metalloïde durch die große Uebereinstimmung, welche sein chemischer Charakter sowie seine Verbindungen mit denen der Halogene darbieten. Für die Geschichte der Wissenschaft ist das Cyan dadurch sehr bedeutungsvoll geworden, daß man an ihm das erste Beispiel eines zusammengesetzten Körpers kennen lernte, worin die Elemente zu einem Ganzen verschmolzen sind, welches in dieser Zusammenfassung dem Wasserstoff, den Metallen und anderen Elementen ganz so gegenübersteht, als wäre es selbst ein Element. Während das Cyan sich den Elementen der Chlorgruppe anreiht, werden wir später an dem Ammonium, NH_4, einen den Alkalimetallen sich anschließenden Atomcomplex, besonders aber in der organischen Chemie Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff kennen lernen, welche sich in ganz ähnlicher Weise verhalten.

Das Cyan wurde 1815 von Gay-Lussac entdeckt: er wies nach, daß die Blausäure sauerstofffrei und in ihrer Zusammensetzung dem Schwefelwasserstoff, der Chlorwasserstoffsäure ꝛc. entsprechend, nämlich die Wasserstoffverbindung eines zwar aus Kohle und Stickstoff zusammengesetzten, aber in seinem Verhalten gegen Metalle und Wasserstoff die Rolle eines Elementes übernehmenden Körpers sei, den er darum auch als ein zusammengesetztes Radical bezeichnete. Die Isolirung des Cyans gelang ihm durch ein der Abscheidung von Sauerstoff aus Quecksilber analoges Verfahren, nämlich durch Erhitzen des Cyanquecksilbers.

Den Namen (von κύανος, blau) Cyanogène, später zu Cyan abgekürzt, erhielt es nach der Farbe des (zu Anfang des 18. Jahrhunderts von dem Farbenfabrikanten Diesbach in Berlin entdeckten) Berlinerblaus, welches nun als eine den Haloïdsalzen vergleichbare Eisenverbindung des Cyans erkannt wurde, während bis dahin die danach auch benannte Blausäure als das färbende Princip in dem Berlinerblau und verwandten Verbindungen gegolten hatte.

Als in der Natur vorkommend ist das Cyan bis jetzt noch nicht nachgewiesen. Kohlenstoff und Stickstoff können sich zwar direct mit einander verbinden, es ist dazu aber immer sehr hohe Temperatur und Mitwirkung eines dritten Stoffes erforderlich, welcher dem zu bildenden Cyan, indem es sich mit demselben verbindet, die nöthige Beständigkeit verleiht. Von einem weißglühenden Gemenge eines kohlensauren Alkalis mit Kohle wird freies Stickstoffgas gebunden, so daß eine Verbindung von Cyan mit dem betreffenden Alkalimetalle entsteht. Der hierzu erforderliche Hitzegrad ist derselbe, bei welchem aus jenem bei Abschluß der Luft erhitzten Gemische Alkalimetall frei wird. Minder hoch braucht die Temperatur zu sein, wobei Stickstoff durch Kalium oder Natrium und Kohle gebunden wird; leitet man ein Gemisch von Stickstoff und dem Dampfe eines dieser Metalle über stark rothglühende Kohle, so findet man nachher in dieser Cyanmetall. — Ist der Stickstoff schon anderweitig chemisch gebunden, so überträgt er sich relativ leicht auf Kohlenstoff; es können daher die mannigfaltigsten Stickstoffverbindungen als Material zur Gewinnung von Cyanverbindungen dienen. Wenn Cyankalium und cyansaures Kalium sich bei Hohofenprocessen bilden, so rührt der dazu verwendete Stickstoff nicht von der Gebläseluft, sondern aus dem Brennmaterial her, welches stets stickstoffhaltig ist. Cyan bildet sich ferner beim Erhitzen von Oxamid sowie von ameisensaurem Ammonium (letzteres zersetzt sich in Blausäure und Ammoniak). Wird Ammoniakgas über glühende Kohlen geleitet, so entsteht Cyanammonium. Aus dieser Wirkung des Ammoniaks auf Kohle oder brennbare kohlenstoffhaltige Gase erklärt sich u. a. der Gehalt des Ammoniakwassers der Leuchtgasfabriken an Cyanammonium. Ist bei solchen Vorgängen zugleich kohlensaures Kalium vorhanden, so bildet sich Cyankalium. Dasselbe entsteht auch, wenn stickstoffhaltige organische Verbindungen oder die aus denselben dargestellte (stickstoffhaltige) Kohle mit einem Alkali geglüht werden; hierauf gründet sich die fabrikmäßige Darstellung der Cyanverbindungen (für welche meistens das Cyaneisenkalium oder Blutlaugensalz als Ausgangspunkt dient). Vollständiger und leichter als durch kohlensaures Kalium wird durch metallisches Kalium der Stickstoff organischer Substanzen zur Bildung von Cyankalium verwendet; dies giebt ein leicht zu handhabendes Mittel, um zu erkennen, ob eine Verbindung stickstoffhaltig sei: man erhitzt eine getrocknete kleine Probe derselben in einem Glasrohr mit einem Stückchen Kaliummetall und untersucht dann den Rückstand, ob sich Cyankalium darin befindet; die kleinsten Mengen desselben markiren sich sehr stark durch die blaue Farbe des Berlinerblaus, welches zum Vorschein kommt, wenn man die Probe in Wasser

löst, mit etwas Eisenoxyd-Oxydullösung versetzt und das Gemisch sodann mit Salzsäure schwach übersättigt. — Endlich geben auch die Oxyde des Stickstoffs leicht ihren Stickstoff her zur Bildung von Cyanverbindungen, indem sie mit überschüssiger Kohle oder organischen Substanzen und kohlensaurem Kalium geglüht werden. Daher ist z. B. der Rückstand vom Verpuffen eines Gemenges von Weinstein oder einem andern pflanzensauren Kalisalze mit Salpeter cyankaliumhaltig. Platinschwamm kann hierbei ebenso wie bei Gemengen von Ammoniak und brennbaren kohlenstoffhaltigen Gasen die Bildung des Cyans sehr begünstigen und namentlich die Gegenwart eines fixen Alkalis entbehrlich machen: leitet man z. B. ein Gemenge von Stickoxydgas und Elaylgas durch ein glühendes Rohr, worin sich Platinschwamm befindet, so ist unter den entweichenden Produkten Cyanammonium enthalten. — Endlich ist noch der Bildung von Cyanverbindungen durch Einwirkung wässeriger oxydirender Gemische auf eiweißartige Substanzen zu erwähnen.

§. 179. Die Darstellung des freien Cyans geschieht am bequemsten nach der schon von Gay-Lussac angewandten Methode, nämlich durch Erhitzen trockenen Cyanquecksilbers, welches bei erhöhter Temperatur in Cyangas und Quecksilber zerfällt, sich also analog dem Quecksilberoxyde verhält. Ein Theil des Cyans erleidet jedoch eine Umwandlung in das ihm isomere (gleich zusammengesetzte) Paracyan, $(CN)^x$, welches in der Retorte als lockere braune Substanz zurückbleibt. Die Aufsammlung des entweichenden Cyangases muß über Quecksilber, nicht über Wasser, geschehen, da das Cyan in Wasser reichlich löslich ist.

Das Cyan ist ein farbloses, stechend und betäubend riechendes Gas von 1,803 spec. Gewicht. Es gehört zu den coërciblen Gasen: bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es einer Zusammendrückung auf $^1/_4$ bis $^1/_5$ seines Volums, oder unter dem einfachen Atmosphärendrucke der Erkaltung auf — 25°, um tropfbar flüssig zu werden. Befindet sich in dem einen Schenkel eines hinreichend starkwandigen, knieförmig gebogenen, an beiden Enden zugeschmolzenen Glasrohres trockenes Cyanquecksilber und erhitzt man dasselbe bis zu der Temperatur, wobei es sich in Cyan und Quecksilber zersetzt, während der andere abwärts gebogene Schenkel stark abgekühlt ist, so sieht man in der Spitze des letzteren die Ansammlung tropfbar flüssigen Cyans. Man kann dasselbe später jeden Augenblick wieder zum Vorschein bringen, indem man das durch Paracyan markirte Ende, in welchem bei dem ersten Versuche das Cyanquecksilber zersetzt wurde, in der warmen Hand hält, während das andere Ende in kaltes Wasser getaucht oder mit Schwefeläther betröpfelt ist. Das tropfbare Cyan ist farblos, sehr dünnflüssig, von 0,866 spec. Gewicht, Nichtleiter der Elektricität; bei — 34° bis — 35° erstarrt es zu einer strahlig krystallinischen Masse. Das Cyangas ist in Wasser, noch leichter in Alkohol löslich: 1 Vol. Wasser löst $4^1/_2$ Voll., 1 Vol. Alkohol 23 Voll.; die wässerige Lösung schmeckt und riecht stechend.

An der Luft entzündet verbrennt das Cyangas mit schön purpurrother Flamme. 1 Maß Cyangas und 2 Maß Sauerstoffgas sind ein durch den elektrischen Funken, ebenso durch erhitzten Platinschwamm ent-

zündbares explosives Gemisch; es bedarf noch eines Zusatzes von Knallgas, damit die Verbrennung des Cyans in diesem Gemische, deren Produkte Kohlensäure und Stickstoff sind, vollständig sei. Bei sehr hoher Temperatur, sowie bei andauerndem Hindurchleiten des elektrischen Funkens, zerfällt es in seine Bestandtheile. Chlor wirkt vollkommen trocken auf Cyangas nicht ein; bei Gegenwart von Feuchtigkeit bilden sich besondere Produkte, unter denen Chlorkohlenstoff und Chlorstickstoff zu sein scheinen. — Die wässerige Lösung des Cyans färbt sich nach einiger Zeit erst gelb, dann braun; es bilden sich darin Kohlensäure, Blausäure, Oxalsäure, Ammoniak, Harnstoff und ein brauner humusartiger Körper (Azulmsäure). Aehnliche Zersetzungsprodukte bilden sich, jedoch langsamer, in der weingeistigen Lösung. — In Affinität zu Metallen steht das Cyan den Metalloïden der Chlorgruppe weit nach; direct verbindet es sich nur mit Kalium und Natrium. Gegen Alkalien verhält es sich ähnlich wie Chlor: es bildet sich Cyanmetall und cyansaures Salz. Die Verbindungen des Cyans mit den Alkalimetallen zerfallen bei anhaltendem Kochen ihrer wässerigen Lösung unter Bindung der Elemente des Wassers in Ammoniak und ameisensaures Salz.

Das Cyan verbindet sich mit vielen Elementen, von denen später, großentheils erst in der organischen Chemie die Rede sein kann. Hier haben wir nur noch seine Verbindung mit Wasserstoff zu betrachten.

§. 180. Die Cyanwasserstoffsäure (Blausäure), C N H. Dieselbe kommt in der Natur nicht fertig gebildet vor, außer sofern das in allen Theilen der zu den Familien der Prunus- und Amygdalus-Arten gehörigen Pflanzen und in manchen Spiraea-Arten enthaltene Amygdalin durch seine Zersetzung Blausäure bildet, welche schon in der lebenden Pflanze auftreten kann, wenn auch die beim Destilliren der Blätter von Prunus Laurocerasus, oder der mit Wasser gequetschten bittern Mandeln, Kirsch- und Pflaumenkerne ꝛc. auftretende Blausäure zum größten Theile erst in Folge der Einwirkung des Wassers auf das blosgelegte Amygdalin und das begleitende als Zersetzungsferment wirkende Emulsin gebildet wird. Die Entstehung von Blausäure beobachtet man bei manchen chemischen Processen, wobei auch anderweitige Verbindungen des Cyans auftreten. Dahin gehört die Einwirkung von Salpetersäure oder niedrigerer Oxyde des Stickstoffs auf organische Verbindungen; besonders häufig entsteht hierbei Cyanammonium. Ueberhaupt bildet sich die Blausäure sehr häufig bei der Zersetzung organischer Verbindungen.

Die Darstellung der Blausäure geschieht in analoger Weise wie die der Salzsäure, durch Zersetzung von Cyanmetallen mit einer stärkeren Säure. Gewöhnlich benutzt man zur Darstellung der wässerigen Säure das gelbe Blutlaugensalz. Man destillirt 10 Theile dieser Verbindung mit einem Gemisch von 7 Theilen Schwefelsäure und 14 Theilen Wasser aus einer mit dem Schnabel schräg aufwärts gerichteten Retorte, welche mit dem Kühlgefäß, worin sich die Dämpfe verdichten sollen, so verbunden ist, daß ein Glasrohr mit dem einen Ende durch den die Schnabelmündung der Retorte verschließenden Kork bis etwa in den Hals der

Retorte hineingeht, das andere Ende in den Kühler luftdicht eingepaßt ist; die Destillation wird fortgesetzt, bis der Inhalt der Retorte sich dem Trockenwerden nähert. Die so erhaltene wässerige Blausäure zeigt sich vermöge geringer Verunreinigung mit Schwefelsäure, welche mit überging und Ameisensäure, welche sich bildete, weit haltbarer, als eine ganz reine Flüssigkeit; letztere zersetzt sich alsbald unter Abscheidung eines braunen paracyanartigen Körpers. Wasserfreie Blausäure erhält man, indem man die Dämpfe durch ein auf 30° erwärmtes, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr leitet und in mit Eis stark gekühlten Gefäßen verdichtet.

Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,697 spec. Gewicht (bei 18°); ihr Siedepunkt liegt bei 27°, weshalb sie bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft verdampft. Mit Wasser mischt sie sich in allen Verhältnissen. Ihr Dampf wirkt in Mengen, welche den Organismus nicht gerade tödten, eingeathmet, stark betäubend. Ebenso wirkt die flüssige Säure in die Blutcirculation gebracht, schon in sehr kleinen Dosen als ein heftiges Gift, das in der Schnelligkeit seiner tödtlichen Wirkung kaum von einem andern übertroffen wird. Mit der Verdünnung durch Wasser mindert sich die das Leben vernichtende Gewalt, aber auch Mischungen vom Gehalte nur weniger Procente dürfen noch zu den stärkeren narkotischen Giften zählen. Die wässerige Blausäure schmeckt stark bitter und erinnert im Geschmack sowohl als Geruch an bittere Mandeln. Sich selbst überlassen, auch bei Abschluß von Licht und Luft, setzen sich die Bestandtheile der Blausäure sehr bald zu neuen Verbindungen um, erkennbar an der eintretenden dunklen Färbung und der Abscheidung schwarzbrauner Massen. Der Dampf der Blausäure entzündet sich leicht und verbrennt an der Luft zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff. Ein Gemenge von Blausäuredampf und Sauerstoffgas verpufft, wenn der elektrische Funke hindurchschlägt, und es bildet sich neben den zuvor genannten Verbindungen etwas Salpetersäure. Von anderweitigen Zersetzungen der Blausäure wird in der organischen Chemie die Rede sein.

Die Blausäure ist eine schwache einbasische Säure und giebt mit den Metalloxyden Cyanide, verhält sich also in dieser Beziehung ganz so wie die übrigen Wasserstoffsäuren.

Zweiter Abschnitt.

Die Metalle.

§. 181. Das Wort **Metall** leitet man allgemein aus dem Griechischen her und zwar von μετ᾽ ἄλλα, nach einander (mit Bezug auf die Aufeinanderfolge der erzführenden Gänge). Der beschränkende Begriff von den Metallen, wonach sie sich außer dem eigenthümlichen Glanz zugleich durch Festigkeit und Geschmeidigkeit auszeichnen sollen, geht vom Alterthume bis zum Mittelalter, wo man die spröden Metalle (Wismuth, Antimon, Zink rc.) wenigstens für **Halbmetalle** erklärte; diesen Begriff dehnte man später aber auch auf Schwefelmetalle und andere metallische Verbindungen aus. Welch' großes Gewicht man in früherer Zeit dem Aggregatverhalten der Körper für ihre chemische Classification beilegte, zeigt sich besonders deutlich am Quecksilber, welches erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts, nachdem man es im gefrorenen Zustande beobachtet hatte, anfing, als ein wirkliches Metall angesehen zu werden. Die durch **Humphry Davy** 1807 geschehene Entdeckung der Alkalimetalle nahm auch noch den bis dahin den Metallen beigelegten Charakter des größeren specifischen Gewichts aus dem Begriffe weg, und an die dadurch gegebene vollkommene Kenntniß von den Elementen knüpfte sich die seitdem maßgebende Unterscheidung derselben in Metalle und Nichtmetalle, welche letzteren **Berzelius** zuerst 1811 als **Metalloïde** zu bezeichnen vorschlug.

Soll eine bestimmte Definition von **Metall** gegeben werden, so sagen wir: man verstehe darunter diejenigen Elemente, welche sich durch das Zusammensein von drei Eigenschaften auszeichnen, nämlich des metallischen Glanzes, guten Wärme- und guten Elektricitäts-Leitungsvermögens. Da dies physikalische Eigenschaften sind, so würde der hieraus entnommene Begriff den Chemiker nur dann wahrhaft befriedigen können, wenn ein gewisser innerer nothwendiger Zusammenhang derselben mit der chemischen Natur der Körper nachgewiesen werden könnte. Solcher Nachweis wird aber schwerlich geliefert werden können; es tritt vielmehr an manchen Beispielen eclatant hervor, daß verschiedene Stoffe bei großer Aehnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften chemisch weit auseinander fallen und umgekehrt solche, welche in letzterer Beziehung eng zusammen

gehören, physikalisch sich höchst ungleich verhalten. Aber auch selbst die chemischen Eigenschaften allein genommen bereiten uns Schwierigkeiten, je nachdem hierin die eine oder die andere Seite wichtiger erscheint. Nach dem auf den physikalischen Eigenschaften beruhenden Eintheilungsprincipe z. B. muß das Antimon entschieden zu den Metallen verwiesen werden; vom Arsen kann es, da bei diesem Elemente das Wärme- und Elektricitätsleitungsvermögen demjenigen der Metalle nachsteht, zweifelhaft sein, wo wir es einreihen sollen, wie ja auch Berzelius es zu den Metallen zählte, während es jetzt allgemein unter die Metalloïde gerechnet wird. Chemisch stehen Arsen und Antimon einander so nahe, daß man sie bei einer nach diesem Motive, und zwar auch nach einer mehrseitigen Anwendung desselben, geordneten Gruppirung nicht aus einander reißen darf. Phosphor, ein unzweifelhaftes Metalloïd, steht chemisch dem Arsen zu nahe, um von diesem getrennt werden zu können; es müßte daher entweder der Phosphor, indem er in die unmittelbare Nähe des bei den Metallen untergebrachten Antimons kommt, oder letzteres, indem es um des Phosphors willen zu den Metalloïden mit herbeigezogen wird, den ganzen Metall- und Metalloïd-Begriff zu Schanden machen. Der Phosphor erinnert uns wieder an den Stickstoff. Beide sind ihren äußeren Eigenschaften nach entschieden Metalloïde; nach der chemischen Seite hin haben sie gleich dem Arsen und Antimon als dreiwerthige Elemente und nach allen hieraus sich herleitenden Beziehungen große Aehnlichkeit unter einander; sollte aber die Affinität zum Sauerstoff, Chlor, Schwefel ihre Stellung entscheiden, so würden sie als nicht zusammengehörig angesehen werden müssen. Es ist daher begreiflich, daß das eine oder andere Princip, wonach man die Metalle eintheilen will, nach gewissen Seiten unhaltbar erscheint, also nicht unbedingt befriedigt. Die schon bei den arabischen Chemikern angenommene und für das praktische Bedürfniß nahe liegend erscheinende Eintheilung in edle und unedle Metalle bringt in jeden der beiden engeren Kreise Metalle zusammen, welche nach ihrem Verhalten zum Sauerstoff bei erhöhter Temperatur ähnlich sind, nach anderen Beziehungen aber stehen vielfach edle und unedle Metalle einander näher als z. B. Silber und Platin. Ebensowenig befriedigt die aus dem Unterschied der specifischen Gewichte entnommene Eintheilung in Leicht- und Schwermetalle.

Für den agriculturchemischen Standpunkt bietet nur der kleinere Theil der Metalle Interesse dar, und dieses knüpft sich weniger an die Metalle als solche, d. h. im freien regulinischen Zustande, als vielmehr an die Oxyde und Salze. Es genügt uns daher die Eintheilung in 4 Gruppen: die Oxyde der ersten sind die Alkalien, der zweiten die alkalischen Erden, der dritten die eigentlichen Erden und die vierte Gruppe umfaßt alle übrigen oder die sogenannten Schwermetalle.

Die physikalischen Eigenschaften der Metalle.

§. 182. Diese bedingen die technische und überhaupt praktische Anwendung der Metalle; bei einigen ist diese so universell und be-

deutungsvoll, daß man mit ihrem Namen ganze culturgeschichtliche Perioden des Menschengeschlechtes bezeichnen kann. Es darf in dieser Beziehung nur an das Kupfer mit gewissen Legirungen desselben als das Material zu Ackergeräthen, Schmuck und Waffen bei den aus dem ersten rohen Culturzustande herausgetretenen Völkern und an das ihm folgende, zu weit höherer Bedeutung gelangte Eisen erinnert werden. Daß das Gold allgemeines Tauschmittel der Menschheit von alter Zeit her war und auch für die Zukunft bleiben wird, verdankt es neben der dabei allerdings wesentlich mit in Betracht kommenden Seltenheit seinen Eigenschaften, durch welche es vor dem mit ihm als edles Metall, also nach der chemischen Seite hin concurrirenden Platin und einzelnen Begleitern des letzteren den Vorrang behauptet. Ebenso läßt sich bei jedem anderen nutzbaren Metalle die Art und der Umfang seiner praktischen Anwendung zum nicht geringen Theile aus einzelnen oder mehreren besonderen physikalischen Eigenthümlichkeiten und aus der Combination mehrerer derselben nachweisen.

Schmelzbarkeit. Alle Metalle, mit Ausnahme des Quecksilbers, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. In der Schmelztemperatur sind die weitesten Temperaturgrenzen von — 39,4°, dem Schmelzpunkte des Quecksilbers, bis zu den nur durch das Knallgasgebläse erreichbaren Temperaturgraden hinauf, welche wir zum Schmelzen des Platins gebrauchen, vertreten. Nachstehende Tabelle giebt darüber eine die wichtigsten Metalle und einige Metalllegirungen umfassende vergleichende Zusammenstellung:

Name des Metalls resp. der Legirung	Schmelztemperatur	Name des Metalls resp. der Legirung	Schmelztemperatur
Quecksilber	— 39,4° C.	Zink	412° C.
Kalium	+ 62,5 "	Antimon	430 "
Wood's Legirung aus 8 Thln. Wismuth, 2 Zinn, 4 Blei, 2 Cadmium	70 "	Aluminium	700 "
		Bronze	900 "
		Silber	1000 "
Natrium	90 "	Kupfer	1100 "
Rose's Legirung aus 2 Wismuth, 1 Zinn, 1 Blei	93,7 "	Gold	1200 "
		Kobalt	1500 "
Legirung von 63 Zinn und 37 Blei	181 "	Nickel	1500 "
		Weißes Gußeisen	1400—1500 "
Zinn	228 "	Graues "	1500—1600 "
Wismuth	264 "	Stahl	1600—1800 "
Cadmium	315—16 "	Schmiedeeisen	1800—2000 "
Blei	334 "	Platin	2500 "

Ein Beispiel von Ueberschmelzung, worunter man die Erscheinung versteht, daß ein Körper unter Vermeidung aller Erschütterung unter seine Schmelztemperatur erkaltet werden kann, ohne zu erstarren, hat man unter den Metallen am Zinn beobachtet.

Die latente Schmelzwärme des Quecksilbers ist = 2,83, des Bleis = 5,37, des Wismuths = 12,64, des Cadmiums = 13,6, des Zinns = 14,25, des Silbers = 21,1, des Zinks = 28,13.

Die meisten Metalle gehen beim Schmelzen ebenso wie Eis unmittelbar aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand über. Anders verhalten sich Kalium, Natrium, Eisen, Nickel und Platin; diese werden vor dem Schmelzen plastisch weich und besitzen dadurch die für die technische Verarbeitung des Eisens so höchst wichtige Eigenschaft der Schweißbarkeit, vermöge deren zwei getrennte Stücke bei einem die Schmelztemperatur noch bei weitem nicht erreichenden Hitzegrade durch geeigneten Druck zu einem homogenen Ganzen verarbeitet werden können und das Metall überhaupt den zu vielseitiger Verarbeitung nöthigen Grad von Plasticität zeigt.

Krystallinität. An den meisten Metallen läßt sich auf der Bruchfläche oder an der durch Säuren angeätzten Oberfläche deutlich krystallinische Structur wahrnehmen und je nach der Art derselben erscheinen sie blättrig, körnig oder zackig. Einzelne ausgebildete Krystalle erhält man von manchen Metallen bei langsamer Abscheidung derselben aus wässeriger Lösung, also auf ähnliche Weise, wie wir uns die als Mineralien vorkommenden Krystalle des Goldes, Silbers, Kupfers ꝛc. entstanden denken, oder indem man eine größere Masse des geschmolzenen Metalls langsam erkalten läßt, und nachdem die Erstarrung an der Oberfläche und an der Gefäßwandung begonnen hat, die erstarrte Decke durchbricht und den noch flüssigen Theil ausgießt. Die Krystalle des Goldes, Silbers, Quecksilbers, Kupfers, Bleis, Cadmiums, Eisens, Platins, Nickels gehören dem regulären Krystallsysteme an; Wismuth und Antimon krystallisiren hexagonal, Zinn quadratisch; Zink kann sowohl in der regulären als hexagonalen Form auftreten. Die hexagonale Form scheint Sprödigkeit zu bedingen; sollte es daher richtig sein, was vom Eisen behauptet ist, daß es auch dimorph sei und durch anhaltende Erschütterung veranlaßt werden kann, hexagonal zu werden, so würde sich hieraus die Wandelbarkeit seiner Festigkeit erklären.

Flüchtigkeit. Mehrere Metalle, darunter Quecksilber, Kalium, Natrium, Cadmium, Zink, kochen bei Temperaturen, welche die mehr oder minder genaue Bestimmung des Siedepunktes, mindestens die deutliche Wahrnehmung der Erscheinung des Siedens gestatten, so daß sie sich mit den gewöhnlichen Erhitzungsmitteln destilliren lassen; auch beruht hierauf die Art, wie sie aus ihren Erzen oder sonstigen Verbindungen regulinisch dargestellt werden. Bei andern liegt der Siedepunkt so hoch, daß sie der Hitze des Knallgasgebläses oder mindestens einer durch Hinzuströmen von Sauerstoffgas unterstützten Verbrennungstemperatur bedürfen, um die Erscheinung des Siedens zu zeigen, z. B. Wismuth, Antimon, Blei, Zinn; auch beim Silber, Gold und Platin bemerkt man vor dem Knallgasgebläse Verflüchtigung und kann diese an der Gewichtsverminderung noch deutlicher bestätigen. Es scheinen also alle Metalle bei hinreichend hoher Temperatur flüchtig zu sein. Die Constanz der leicht erreichbaren Siedetemperatur des Quecksilbers (360°), ebenso des

Zinks (1040°) läßt sich zur Einhaltung eines für wissenschaftliche Zwecke erwünschten bestimmten höheren Hitzegrades nutzbar machen.

§. 183. Die Härte oder den Widerstand, welchen ein Körper der die Verschiebung seiner Theile erstrebenden Kraft entgegenstellt, welcher also beim Ritzen, Feilen, Schneiden, Bohren, Drehen, Hobeln zu überwinden ist, läßt sich vergleichend gegen diejenige eines bestimmten Metalls, welches dafür als Einheit angenommen ist, ausdrücken. Setzen wir die Härte des Bleis = 1, so zeigt sie sich, nach Calvert und Johnson, für Zinn 1,73, Wismuth 3,34, Cadmium 6,95, Gold 10,7, Zink 11,7, Silber 13,3, Aluminium 17,3, Kupfer 19,3, Platin 24, Schmiedeeisen 60,7, ungehärteten Stahl 61,4, graues Roheisen 64, Messing 27 bis 38, Bronze aus 1 Kupfer und 9 Zinn = 5,5, dieselbe aus 2 Kupfer und 8 Zinn = 8,5, dieselbe aus 84 $^1/_3$ Kupfer und 15 $^2/_3$ Zinn = 58,7, Zink-Zinnlegirungen = 4 bis 8, Blei-Antimonlegirungen = 4 bis 11,7, Blei-Zinnlegirungen = 1 $^1/_3$ bis 2 $^2/_3$. Bei einem und demselben Metalle oder Metallgemische wird die Härte durch Auswalzen, Hämmern, Drahtziehen ꝛc. vermehrt, besonders bei Messing, Eisen und Platin, ferner durch schnelles Erkalten nach dem Glühen, was ja bekanntlich beim Stahl in so ausgezeichnetem Grade der Fall ist.

Festigkeit. Je nachdem durch Zug, Druck, Biegung oder Drehung eine Kraft den Zusammenhang der Theile eines Körpers aufzuheben sucht, nennen wir die diesen Kräften widerstehende Cohäsionskraft absolute Festigkeit (Zugfestigkeit), rückwirkende Festigkeit (Druckfestigkeit), relative Festigkeit (Bruchfestigkeit) und Drehungs- oder Torsionsfestigkeit. Die genauesten Ermittelungen liegen über die absolute oder Zug-Festigkeit vor und hat sich dabei zugleich herausgestellt, daß die übrigen Festigkeiten damit im Zusammenhange stehen.

Die Ermittelung geschieht, indem man die auf ihre Festigkeit zu prüfenden vertical gerichteten Stäbe oder Drähte an dem oberen Ende einspannt und am unteren Ende so viel Gewicht anhängt, bis sie zerreißen. Die Zugfestigkeit ist von der Länge der Drähte unabhängig, wächst aber mit dem Durchmesser. Die Metalle erleiden beim Ausziehen zu Draht eine Verdichtung; ein Draht zeigt daher größere Festigkeit als ein gegossener Stab desselben Materials und gleichen Durchmessers, und bei Drähten von verschiedenem Durchmesser ist die Festigkeit nur annähernd den Querschnitten proportional. Einen für jeden Fall durch Rechnung anwendbaren Zahlen-Ausdruck für die Zugfestigkeit giebt uns die Anzahl Kilogramme, wodurch ein Draht von 1 Quadrat-Millimeter Querschnitt zerrissen wird; finden wir also z. B. in der betreffenden Tabelle für Draht-Eisen die Zahl 62, so würde danach ein Eisendraht von 5 Quadrat-Millimeter Querschnitt erst bei einer Zugkraft gleich dem Gewichte von 5×62 oder 310 Kilogramm zerreißen. Die absolute Festigkeit des Schmiedeeisens ist = 40, die des Gußeisens dagegen nur 14. Diejenige des gewöhnlichen Stahls ist = 88, des gehärteten Gußstahls = 107, des Messingdrahtes = 53, des Kanonenmetalls = 25, des gehämmerten Kupfers = 23, des Holzes = 9, der Hanfseile = 5 bis 6,5, der Riemen = 0,6. Mit Rücksicht auf die verschiedenen

Momente, durch welche die Festigkeit der in Gebrauch genommenen Materialien durch fehlerhafte Stellen oder andere Ursachen vermindert sein kann, muthet man in der Praxis den Drähten, Stricken ꝛc. nur einen Bruchtheil, etwa $^1/_6$, oder je nach den Umständen mehr oder weniger von der Zugkraft zu, welche sie im günstigsten Falle aushalten könnten, nimmt also, wie man es nennt, die sechs- oder irgend vielfache Sicherheit. — Aehnliches gilt für die Druckfestigkeit: die Größe der Belastung, welche prismatische Stäbe pro Quadratmillimeter des Horizontaldurchschnitts ertragen können, ohne zermalmt (bei Hölzern gespalten, bei Steinen zersplittert) zu werden, beträgt für Kupfer 44 Kilogramm, für Schmiedeeisen 53, für Hölzer 2 bis 6, für Ziegelsteine 0,4 bis 1,5, für Kalkstein 1,2 bis 4,5, für Granit 4 bis 7, für Sandstein 1 bis 9. — Ueber die Bruchfestigkeit, d. h. diejenige, welche einer biegenden Kraft bis zum Zerbrechen Widerstand leistet, liegen zur Vergleichung der Metalle unter einander noch keine befriedigenden Beobachtungen vor. Sie wird ausgedrückt durch den Brechungsmodulus, d. i. die Zahl von Kilogrammen, womit jedes Quadratmillimeter der am meisten gespannten Querschnittsschicht ausgedehnt resp. zusammengedrückt werden muß, ehe ein Zerreißen dieser äußersten Schicht erfolgt. Die Leistungsfähigkeit (Tragkraft) eines Balkens ꝛc. verhält sich umgekehrt wie die Länge; sie nimmt zu im geraden Verhältniß der Breite und dem quadratischen der Höhe. Der Brechungsmodulus der Hölzer ist = 5 bis 10, derjenige des Gußeisens durchschnittlich dreimal so groß, variirt aber von 17 bis 40. Die Drehungsfestigkeit oder der Widerstand, den die festen Körper einer (dem Ausringen der Wäsche ähnlichen) drehenden Bewegung entgegenstellen, ist beim Eisen und Kanonenmetall so groß, daß sie das in dieser Beziehung festeste Holz, das der Weißbuche, um 40 bis 70 mal übertreffen.

§. 184. Elasticität. Ehe ein Körper zerrissen, zerdrückt, zerbrochen, zerdreht wird, findet eine Verschiebung seiner Theile statt; eine zerreißende Kraft reckt den Körper, ehe die Theile dauernd von einander getrennt werden, der Länge nach aus, eine zerbrechende biegt ihn, eine zerdrückende plattet ihn, eine drehende macht ihn schraubenförmig. Die Fähigkeit der Theile, sich in der vorherigen Entfernung und gegenseitigen Lage wieder anzuordnen, oder die Eigenschaft des Körpers, nach dem Recken, Biegen, Zusammendrücken, Winden seine vorige Gestalt wieder anzunehmen, nennt man die Elasticität. Die Größe der Verlängerung, welche ein Draht oder Stab durch angehängtes Gewicht erfährt, ist letzterem gleichwie der Länge des Drahtes resp. Stabes proportional und dem Querschnitte umgekehrt proportional. Sie ist für jede Substanz an einem Stabe bestimmter Länge und bestimmten Querschnitts bei gleicher Belastung eine constante Größe und heißt der Elasticitätscoëfficient. Man kann diesen durch die Anzahl Millimeter ausdrücken, um welche ein Draht des betreffenden Metalls von 1 Meter Länge und 1 Quadratmillimeter Querschnitt durch ein Gewicht von 1 Kilogramm verlängert wird. Es ergiebt sich hieraus zugleich der Elasticitätsmodulus, d. i. das Gewicht, welches erforderlich ist, einen Stab von

der angenommenen Querschnittseinheit auf das Doppelte seiner ursprünglichen Länge auszuziehen (vorausgesetzt, daß er eine solche Ausreckung ohne Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze ertragen könnte). Nachstehende Tabelle giebt nähere Auskunft über die von Wertheim gefundenen Versuchsresultate:

Name des Metalls	Elasticitäts-coëfficient	Elasticitäts-modulus
Blei	0,57904	1803
Gold	0,17905	8131
Silber	0,14004	7274
Zink		8734
Kupfer	0,09507	12449
Platin	0,06444	17044
Stahldraht	0,05788	18809
Gußstahl	0,05112	19549
Eisen	0,04809	20869
Messing		8543

Ueberschreitet die ausdehnende, biegende, zusammendrückende oder drehende Kraft ein bestimmtes Maß, so kehrt der Körper nachher nicht wieder zu der ursprünglichen Länge, Form &c. zurück. Der Punkt, wo dies eintritt, heißt die Elasticitätsgrenze. Man drückt sie aus durch das Gewicht, welches eine bleibende Verlängerung von 0,00005 der Stab- oder Drahtlänge bewirkt, also einen 1 Meter langen Draht bleibend um 0,05 Millimeter verlängert. Folgende Tabelle giebt die Elasticitätsgrenze für Drähte von 1 Quadratmillimeter Querschnitt nach Kilogrammen; in der 3. Columne, um wie viel Millimeter ein Draht von 1 Meter Länge und 1 Quadratmillimeter Querschnitt höchstens ausgezogen werden darf, ohne daß eine merkliche Verlängerung zurückbleibt; in der 4., um wie viel Millimeter Drähte von jener Länge und Dicke noch ausgezogen werden dürfen, ehe das Zerreißen erfolgt:

Name des Metalls	Elasticitäts-grenze	Verlängerung bei der Elasticitätsgrenze	Verlängerungs-maximum
Blei, gezogen . . .	0,25	0,14	243
Blei, angelassen . . .	0,20	0,12	614
Silber, gezogen . . .	11	1,49	4,5
Silber, angelassen . .	3	0,36	168
Kupfer, gezogen . . .	12	0,93	3
Kupfer, angelassen . .	3	0,27	220
Platin, gezogen . . .	26	1,42	—
Platin, angelassen . .	14	0,81	2,3
Eisen, gezogen . . .	32	1,50	26
Eisen, angelassen . .	5	0,22	109
Stahldraht, gezogen .	43	2,00	—
Stahldraht, angelassen	15	0,56	4,4

Verlieren die Theile eines Körpers nach der Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze ihren Zusammenhang, so bieten sie das Verhalten dar, was wir Sprödigkeit nennen; bleibt der Zusammenhang mit der veränderten Anordnung der Theile, so sagen wir, es beruhe auf Dehnbarkeit. Zahlenausdrücke für das Verhalten verschiedener Metalle nach beiderlei Beziehungen sind aus der letzten Columne der vorstehenden Tabelle zu entnehmen. Das Eisen vereinigt diejenigen auf das Cohäsionsverhalten bezüglichen Eigenschaften in sich, wodurch es vor allen andern Metallen als Werkzeugmaterial und zu sonstiger ausgedehntester technischer Verwendung qualificirt ist. Vermöge der Dehnbarkeit oder Geschmeidigkeit lassen sich die Metalle hämmern, ausrecken, auswalzen und zu Draht ziehen. Metalle von geringer Dehnbarkeit, z. B. Zink, ebenso die besonders weichen, wie Zinn und Blei, lassen sich leichter walzen als hämmern. Von allen Metallen ist das Gold am dehnbarsten; es läßt sich bekanntlich zu Blättchen von weniger als $^1/_{10000}$ Millimeter Dicke, und die Masse eines Friedrichd'ors zu einem Drahte von 1800 Meilen Länge ausarbeiten. In der Hämmerbarkeit ordnen sich die gewöhnlichen Metalle nach der Reihe: Gold, Silber, Aluminium, Kupfer, Zinn, Platin, Blei, Zink, Eisen, Nickel; in der Ziehbarkeit: Gold, Silber, Platin, Eisen, Kupfer, Zink, Zinn, Blei, Nickel. Die Temperatur ist dabei von großem Einfluß; Zink und Aluminium sind bei 125 bis 150° am dehnbarsten. Da die von Natur minder weichen Metalle bei der kalten Streckung härter und spröder werden, so müssen sie wiederholt ausgeglüht werden, um weiter verarbeitet werden zu können.

Das specifische Gewicht ist, seitdem man die Alkali- und Erdmetalle kennt, kein unterscheidendes Merkmal mehr für die Metalle gegenüber den Metalloïden. Bei einem und demselben Metalle haben nicht nur Beimischungen anderer Körper, sondern auch andere Umstände, besonders die Art des Schmelzens und Erstarrens und die Einwirkung des Druckes, welche das Metall bei der Bearbeitung erfährt, Einfluß auf die Dichtigkeit. Folgende alphabetisch geordnete Tabelle giebt über mehrere dieser Verhältnisse nähere Auskunft:

Name des Metalls	Spec. Gew.	Name des Metalls	Spec. Gew.
Aluminium, gegossen	2,56	Eisen, Rohstahl . .	7,5 bis 7,782
„ gehämmert	2,67	„ raffinirter Stahl	7,763 „ 7,825
Antimon	6,65 bis 6,723	„ Gußstahl, ausgeschmiedet . .	7,826 „ 8,092
Blei (chemisch rein) .	11,37 (bei 0°) bis 11,376	Gold, gegossen . .	19,25
Cadmium	8,54 bis 8,66	„ bearbeitet . .	19,5 „ 19,65
Eisen, dunkelgraues Roheisen . . .	6,635 „ 7,275	Kalium	0,865
		Kobalt	8,5 „ 8,9
Eisen, weißes Roheisen	7,056 „ 7,889	Kupfer, geschmolzen .	8,921
„ Schmiedeeisen .	7,352 „ 7,912	„ Draht . . .	8,939 „ 8,949
„ Cementstahl .	7,58 „ 7,798	„ geglühter Draht	8,93

Name des Metalls	Spec. Gew.	Name des Metalls	Spec. Gew.
Kupfer, galvanisch gefällt	8,852	Platin, geschmolzen .	21,15
„ dasselbe gehämmert	8,958	„ geschmiedet .	21,267 bis 21,309
Mangan	7,138 bis 7,206	Quecksilber (bei +4°C.)	13,596
Molybdän	8,6	„ gefroren .	14,39
Natrium	0,972	Silber, geschmolzen .	10,566
Nickel, durch Wasserstoff reducirt . . .	8,97 bis 9,26	„ gehämmert .	10,447 „ 10,622
„ geschmolzen . .	8,67 „ 9,0	„ gewalzt . .	10,551
„ geschmiedet . .	8,66 „ 8,93	„ Draht . .	10,491
Palladium, gegossen .	11,3 „ 11,8	Wismuth, krystallisirt	9,915
„ gehämmert	12,148	„ schnell erkaltet	9,677
		Zink, gegossen . . .	6,861 „ 7,215
		„ gehämmert . .	7,190 „ 7,215
		Zinn	7,239 „ 7,373

§. 185. **Verhalten zum Lichte.** Der den Metallen eigenthümliche Glanz tritt um so vollkommener hervor, je polirter die Oberfläche ist. Im fein vertheilten Zustande fehlt derselbe, wie dies z. B. am Platinschwamm und noch mehr am Platinmohr, desgleichen an dem durch Eisenvitriol aus seiner Lösung niedergeschlagenen Golde oder dem durch Wasserstoff reducirten Eisen ersichtlich ist. Durch Unebenheit der Oberfläche gedämpft erscheint der Glanz am matten Golde und Silber. Auch andere Körper, und zwar nicht nur Metallverbindungen, z. B. manche Schwefelmetalle, sondern auch selbst organische Substanzen, können einen den Metallen sehr ähnlichen Glanz darbieten, z. B. mit dem Fingernagel geriebener Indigo und Berlinerblau sind kupferglänzend, Anilinfarbenlösungen an der Luft verdampft hinterlassen auf Glas eine Schicht, welche messing- oder goldähnlich glänzt. Die Farbe der meisten Metalle ist weiß und grau; jenes am vollkommensten vertreten beim Silber, demnächst Quecksilber, oder mit schwachen Uebergängen in Grau, Blau, Gelb oder Roth. Bei den durch gelbe oder rothe Färbung ausgezeichneten Metallen hängt diese Färbung mit der grünen zusammen, welche sie im durchfallenden Lichte zeigen, wenn dieses durch eine hinreichend dünne Schicht derselben, z. B. Blattgold, fällt. Der Dampf der Metalle ist, soweit wir ihn kennen, mit Ausnahme des grün gefärbten Kaliumdampfes farblos. — Die charakteristischen Färbungen, welche nichtleuchtende Flammen durch Dämpfe der Metalle und deren flüchtige Verbindungen annehmen, z. B. Gelb durch Natrium, Roth durch Lithium, namentlich aber die besonderen Spectralerscheinungen, welche die Dämpfe der einzelnen Metalle darbieten, gehören zu den für Nachweisung kleinster Mengen des einen oder andern Metalls wichtigsten Hülfsmitteln.

Verhalten zur Wärme. In Bezug auf das **Wärmeleitungsvermögen** ragen die Metalle im Allgemeinen vor andern Körpern hervor; unter einander zeigen sie darin bedeutende Abweichungen, und auch selbst bei einem und demselben Metalle ist das Wärmeleitungsvermögen bemerklichen Schwankungen unterworfen nach dem Grade der

Reinheit und nach der Aggregation der Massentheile. Am besten leitet Silber. Setzen wir dessen Leitungsvermögen = 1000, so ist nach den Versuchen von Wiedemann und Franz dasjenige des Kupfers = 736, des Goldes = 532, des Zinks = 281, des Zinns = 145 bis 152, des Schmiedeeisens = 119, des Stahls = 116, des Bleis = 85, des Platins = 84, des Wismuths = 18. Das Leitungsvermögen der Messinglegirungen (Kupfer und Zink) beträgt durchschnittlich zwischen 275 und 300; bei einer Legirung von 3 Th. Zinn und 1 Th. Wismuth ist es = 101, bei gleichen Theilen Zinn und Wismuth = 56, bei 1 Th. Zinn und 3 Th. Wismuth = 23. — Das Wärmeausstrahlungsvermögen ist um so geringer, je reiner und glatter die Oberfläche, und bei verschiedenen Metallen um so geringer, je vollkommener die polirte Oberfläche spiegelt und Wärmestrahlen reflectirt. — Ordnen wir die Metalle nach der Größe der Ausdehnung, welche sie im festen Zustande durch die Wärme erfahren, so steht Cadmium als das sich am stärksten ausdehnende obenan, am geringsten ist die Ausdehnung beim Platin. Der lineare Ausdehnungscoëfficient, d. i. die Zahl, welche angiebt, um den wievielsten Theil der Länge bei 0° ein Metallstab sich durch Erwärmung bis 100° ausdehnt, ist nach den Versuchen von Calvert und Johnson bei Platin = 0,000881 $\left(\frac{1}{1135}\right)$, Antimon = 0,000985 $\left(\frac{1}{1015}\right)$, Gußeisen = 0,001117 $\left(\frac{1}{895}\right)$, Schmiedeeisen = 0,001187 $\left(\frac{1}{842}\right)$, weicher Stahl = 0,001038 $\left(\frac{1}{963}\right)$, harter Stahl = 0,001402 $\left(\frac{1}{713}\right)$, Wismuth = 0,001341 $\left(\frac{1}{746}\right)$, Gold = 0,001374 $\left(\frac{1}{728}\right)$, gegossenes Kupfer = 0,001879 $\left(\frac{1}{532}\right)$, gehämmertes Kupfer = 0,001769 $\left(\frac{1}{565}\right)$, gegossenes Messing = 0,001879 $\left(\frac{1}{532}\right)$, gehämmertes Messing = 0,001769 $\left(\frac{1}{565}\right)$, Silber = 0,001991 $\left(\frac{1}{502}\right)$, Zink = 0,002193 $\left(\frac{1}{456}\right)$, Aluminium = 0,002218 $\left(\frac{1}{451}\right)$, Zinn = 0,002717 $\left(\frac{1}{368}\right)$, Blei = 0,003005 $\left(\frac{1}{339}\right)$, Cadmium = 0,003323 $\left(\frac{1}{301}\right)$. Aus diesen Zahlen läßt sich für jeden besondern Fall die kubische Ausdehnung finden, da diese ohne erheblichen Fehler die dreifache der linearen ist. Die Ausdehnung des Quecksilbers beträgt von 0° bis 100° C. = 0,018153 des Volumens. Jenseits 100° wächst mit Zunahme der Temperatur der Ausdehnungscoëfficient, so daß er z. B. bei Eisen für das Temperaturintervall von 0° bis 300° = 0,00441, mithin größer als das Dreifache desjenigen für die Temperatur

von 0° bis 100° ist. Wenn ein Metall im Moment des Schmelzens sein Volumen sehr vergrößert, so ist es zu Gußwaaren nicht geeignet, da es die Formen nicht scharf wiedergeben kann. Roheisen, welches sich in dieser Beziehung gerade umgekehrt verhält, indem es beim Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande ein etwas größeres Volumen einnimmt, ist darum ein so vorzügliches Gußmaterial.

Die specifische Wärme der Metalle gegen diejenige des Wassers als 1 gesetzt, ist nach den Regnault'schen Versuchen: Für Aluminium = 0,2143, Antimon = 0,0508, Blei = 0,0314, Eisen = 0,1138, Gold = 0,0324, Cadmium = 0,0567, Kobalt = 0,1070, Kupfer = 0,0952, Magnesium = 0,2466, Mangan = 0,1207, Messing = 0,0939, Nickel = 0,1110, Palladium = 0,0593, Platin = 0,0324, Quecksilber = 0,0333, Silber = 0,0570, Wismuth = 0,0308, Zink = 0,0956, Zinn = 0,0562. Bei einem und demselben Metall ist im Allgemeinen mit verminderter Dichtigkeit die specifische Wärme vergrößert.

Im Elektricitätsleitungsvermögen zeichnen sich ebenso wie im Wärmeleitungsvermögen die Metalle vor andern Körpern aus, und scheinen beide Eigenschaften einander proportional zu sein. Das Silber hat das größte, Wismuth das geringste Leitungsvermögen. Letzteres ist übrigens bei ein und demselben Metalle verschieden je nach der Reinheit, Härte &c.; ganz besonders macht sich dabei der Einfluß der Temperatur bemerklich, je höher diese ist, um so größer ist der Leitungswiderstand.

Das magnetische Verhalten. Je nachdem die Körper in allen ihren Theilen von einem hinreichend kräftigen Magneten angezogen oder abgestoßen werden, nennt man sie magnetisch oder diamagnetisch. Zu den ersteren gehört vor allen das Eisen, an welchem die magnetische Eigenschaft überwiegend am stärksten hervortritt und bei welchem es auch an verschiedenen, selbst gelösten Verbindungen beobachtet werden kann; demnächst Nickel und Kobalt; in geringerem Grade magnetisch ist das Platin; noch weniger Aluminium. Diamagnetisch sind in absteigender Linie: Wismuth, Antimon, Zink, Zinn, Cadmium, Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer, Gold.

Einiges Allgemeine über das chemische Verhalten der Metalle.

§. 186. Verbindungen der Metalle unter einander. Die Metallgemische, welche man durch Zusammenschmelzen verschiedener Metalle mit einander erhält, nennt man Legirungen, und wenn sie Quecksilber enthalten, Amalgame. Manche derselben sind im allgemeinen Gebrauche des täglichen Lebens, oder finden wichtige technische Anwendung; sie sind selten nach bestimmten Proportionen zusammengesetzte chemische Verbindungen der beider- oder mehrlei Metalle: entweder sind die constituirenden Bestandtheile nur homogen gemischt, wie Wasser und Alkohol, zwei verschiedene Fette u. dgl., oder neben wirklichen Verbindungen, welche die Legirung enthält, befindet sich mit diesen das eine oder andere Metall frei, in einem der chemischen Proportion nicht entsprechenden Verhältniß

überschüssig beigemengt. Aus Metallgemischen, welche im geschmolzenen Zustande homogen waren, findet beim Erstarren und besonders wenn dasselbe langsam geschieht, eine Sonderung in verschiedene, durch ungleiche Farbe, Schmelztemperatur und sonstige Eigenschaften ausgezeichnete Legirungen statt, z. B. aus Kupfer und Zinn eine rothe kupferreichere und eine weiße zinnreichere; aus Kupfer, Silber und Blei ein bleihaltiges Kupfer und ein silberhaltiges Blei; bei schnellem Erstarren bilden sich solche verschiedene Verbindungen entweder überhaupt nicht, oder sie bleiben so innig gemengt, daß sie auf dem Bruche nicht unterschieden werden können. Gleichwie bei allen geschmolzenen Körpern vom beginnenden Erstarren an wegen des Freiwerdens der latenten Schmelzwärme die Temperatur so lange stationär auf der Schmelztemperatur des Körpers bleibt, bis die Erstarrung vollendet ist, so zeigt sich dies auch bei Legirungen, in denen beim Erstarren die einzelnen Metalle oder besonderen Metallverbindungen sich absondern; läßt man sie aus dem geschmolzenen Zustande erkalten, so beobachtet man an dem eingesenkten Thermometer mit dem Beginn des Erstarrens eine Zeit lang dieselbe Temperatur, worauf das Thermometer wieder fällt, bis ein anderes Metall oder Metallgemisch von niedererem Schmelzpunkte zu erstarren beginnt.

Ebenso wie aus geschmolzenen Metallgemischen beim Erkalten eine Sonderung in einzelne Metalle resp. Metallverbindungen geschieht, so kann auch durch hinreichendes, gehörig langsam gesteigertes und dann gleichmäßig andauerndes Erhitzen fester Legirungen die Trennung in einen leichter schmelzbaren, daraus abfließenden (aussaigernden), und einen wegen seiner schwereren Schmelzbarkeit zurückbleibenden Theil bewirkt werden. Die Eigenschaften der Legirungen sind von denjenigen der constituirenden Gemengtheile mehr oder weniger verschieden; dies bezieht sich auf Farbe, Glanz, Härte, Zähigkeit, Dehnbarkeit, Schmelztemperatur und selbst auf das chemische Verhalten. Dem praktischen Bedürfniß eröffnet sich hieraus ein weites Gebiet der Hervorbringung von gewissermaßen neuen Metallen, welche sich theils durch Combination besonderer Eigenschaften, theils dadurch auszeichnen, daß sie bedeutend wohlfeiler sind, als die ihnen in der nutzbaren Eigenschaft gleichenden einfachen Metalle. Kupfer ist allein zwar zähe, aber nicht hart genug, um als Kanonenmetall dienen zu können; durch Beimischung von Zinn erhält es ohne Verlust der Zähigkeit den geeigneten Härtegrad; ein reicherer Zusatz von Zinn macht es geeignet zum Glockenguß. Das Legiren des Goldes mit einer gewissen Menge Silber oder Kupfer giebt ihm ohne Beeinträchtigung des Glanzes und des Widerstandes gegen die chemischen Einwirkungen der Luft eine modificirte Färbung und besonders den Härtegrad, den es zu Münzen, Schmuckgegenständen rc. haben soll, um der Abnutzung zu widerstehen. Bei den Legirungen von Zink und Kupfer (Messing, Goldbronze, Tombak) kommt sowohl gelbe Farbe, goldähnlicher Glanz, überhaupt das Ansehen und dessen Beständigkeit an der Luft, wie Schmelzbarkeit und in vielen Fällen zugleich die Festigkeit in Betracht. Zusatz von Nickel giebt den messingartigen Legirungen die weiße silberartige Farbe, wodurch das Neusilber als Surrogat des Silbers für viele Verwendungszwecke

dienen kann. Zinn bekommt durch Zusatz von Blei mehr Geschmeidigkeit, durch Antimon das schöne silberweiße Ansehen und die Politurfähigkeit, welche an dem aus dieser Legirung bestehenden Britanniametall so geschätzt ist. Antimon zum Blei zugesetzt giebt ein Gemisch, welches wegen seiner Härte, und weil es beim Guß die Formen scharf wiedergiebt, als Material zu Buchdruckerlettern besonders geeignet ist. Gemische von Blei, Zinn und Wismuth vereinigen die Vorzüge des niederen Schmelzpunktes, der Härte, Luftbeständigkeit und des scharfen Ausprägens der Formen, in welche sie gegossen werden, und sind daher für den Abklatsch der Holzschnitte sehr geschätzt. Auch verschiedene Amalgame bieten nutzbare Eigenschaften dar: salbenweiche Gemische von Quecksilber, Zinn und Zink dienen als Kissenüberzug bei der Elektrisirmaschine; Natriumamalgam ist hart, pulverisirbar und dient dem Chemiker statt des reinen Natriums, wo dessen stark reducirende chemische Wirkung gemäßigt werden soll; Amalgame mit Kupfer oder Cadmium eignen sich zu Zahnplomben, da das Quecksilber mit diesen Metallen in ihrem feinvertheilten Zustande für sich gemengt ein in die Zahnhöhlung eindrückbares weiches Gemisch giebt, aus welchem erst nachher die innigere Vereinigung zu einem harten Amalgame wird.

§. 187. Die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff. Gleichwie das wichtigste und umfangreichste chemische Interesse der Körper überhaupt sich an ihre Beziehungen zum Sauerstoff knüpft, ist dies auch mit den Metallen der Fall. In ihrer Affinität zum Sauerstoff sind alle Abstufungen repräsentirt, von den Alkalimetallen, welche nur durch Fernhalten von allem Sauerstoff und zersetzbaren Oxyden vor Oxydation geschützt werden können, bis zu den edlen Metallen, welche sich direct gar nicht oxydiren lassen, und deren Oxyde schon durch bloßes Erhitzen ihren Sauerstoff verlieren. Von der Mannigfaltigkeit der Verhältnisse, wonach einzelne Metalle mit Sauerstoff Verbindungen eingehen, und von dem verschiedenartigen chemischen Charakter dieser Verbindungen bietet das schon früher in dieser Beziehung erwähnte Mangan ein Beispiel dar. Die meisten Sauerstoffverbindungen der Metalle sind sogenannte basische Oxyde, d. h. solche, welche unter Freiwerden von Wasserstoff resp. Wasser mit Säuren Salze bilden können; dahin gehören die Oxyde und Oxydule (vergl. §. 19). Einzelne Metalle, z. B. Chrom, Eisen, Mangan &c., können sich mit soviel Sauerstoff verbinden, daß die entstehenden Verbindungen einen entschieden sauren Charakter haben (Metallsäuren). Von den Suboxyden und Superoxyden war schon §. 19 die Rede.

Die Oxydation der Metalle kann sowohl auf trocknem Wege geschehen, als durch Vermittelung von Wasser und Säuren oder von Wasser mit Chlor &c. In vollkommen trockner und kohlensäurefreier Luft widerstehen auch die durch größte Affinität zum Sauerstoff ausgezeichneten Metalle, z. B. Kalium und Natrium, bei gewöhnlicher Temperatur dem Angriff des freien Sauerstoffs. Durch feine mechanische Zertheilung können jedoch auch die sonst luftbeständigen Metalle zu beschleunigter, bis zu Verbrennungserscheinungen gesteigerter Oxydation

disponirt sein; dies ist z. B. der Fall bei dem durch Reduction mittelst reinen Wasserstoffs aus oxalsaurem Eisen dargestellten Eisen der Fall. Die Oxydationserscheinungen beim Erhitzen der Metalle in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bieten nach der Natur des Metalles und seines Oxydes, nach dem Erhitzungsgrade und nach begleitenden Umständen große Mannigfaltigkeit dar. Wird Eisen an der Luft erhitzt, so giebt sich der beginnende Oxydationsproceß durch eine an der Oberfläche entstehende dünne Oxydschicht zu erkennen; da diese je nach ihrer Dicke eine bestimmte Färbung zeigt, so kann der gelbe, braune oder blaue Farbenton, welchen Stahl beim sogenannten Anlassen annimmt, annähernd zur Beurtheilung der hierbei wirksamen Temperatur, mithin auch des durch letztere modificirten Härtegrades dienen. Steigert man die Erhitzung des Eisens bis zur beginnenden Erweichung, so läßt sich durch Knetung des Metalls, wie es beim Puddlingsprocesse auf dem Herde eines Flammenofens geschieht, die Oxydation dahin normiren, daß sie sich auf die in dem Metall enthaltene Kohle und sonstigen fremden Stoffe beschränkt und auf diese Weise die Umwandlung des Roheisens in Stabeisen vermittelt wird. Dasselbe Resultat wird auf dem Frischherde vor einem Gebläse erzielt, indem die Gebläseluft durch Verbrennung der auf dem Herde angehäuften Kohlen die zum Niederschmelzen des Eisens nöthige Hitze hervorbringt, und zugleich an letzteres den zur Oxydation der schlackebildenden Gemengtheile des Metalls dienenden Sauerstoff abgiebt. Unbeschränkter Luftzutritt bei Einhaltung des zum Schmelzen des Magneteisens erforderlichen Hitzegrades steigert bei metallischem Eisen den Oxydationsproceß bis zu der mit lebhaftem Funkensprühen verbundenen Verbrennungserscheinung, welche in Schmiedewerkstätten an den vom Gebläsefeuer hervorgeholten weißglühenden Eisenstangen, und noch schöner in kleinem Maßstabe durch Verbrennung einer Uhrfeder in Sauerstoffgas veranschaulicht wird. Geschmolzenes Blei bedeckt sich an der Luft mit einem Oxydhäutchen, welches zuerst die Farbenerscheinung der dünnen Blättchen darbietet; hat die Oxydschicht eine gewisse Dicke erreicht, so zeigt sie die dem Bleioxyd zukommende schmutziggelbe Farbe. Da das sich bildende Bleioxyd das darunter befindliche Metall vor dem Zutritt der Luft schützt, so bedarf es fortgesetzten Umrührens, um die beschleunigte und vollständige Oxydation eines gegebenen Quantums erhitzten Bleies zu bewerkstelligen. Nimmt ein Metall bei der zur Einleitung der beschleunigten Oxydation wirkenden, und noch mehr bei der durch die Verbrennung erzeugten Hitze Dampfform an, so ist dadurch die Erscheinung des Verbrennens mit Flamme bedingt, welche man z. B. am Cadmium, Zink, auch bei Antimon und Wismuth, und wenn die Verbrennung vor dem Sauerstoffgebläse geschieht, selbst bei Kupfer, Blei, Zinn &c. beobachtet. Ein schönes Beispiel von Lichtentwickelung durch Verbrennung eines Metalls an der Luft bietet u. a. das Magnesium dar. Beim Quecksilber, desgleichen beim Palladium, liegt die Temperatur, bei welcher das Metall sich oxydirt, nicht weit unter derjenigen, bei welcher das Oxyd seinen Sauerstoff wieder verliert. Platin und Gold verbinden sich nicht direct mit Sauerstoff. Silber wird durch ozonischen

Sauerstoff zu Superoxyd, wenn es demselben bei nicht erhöhter Temperatur ausgesetzt ist; von gewöhnlichem Sauerstoff absorbirt es im geschmolzenen Zustande eine gewisse Menge und giebt denselben unter der Erscheinung des sogenannten Spratzens im Momente des Erstarrens wieder ab. — Die Geneigtheit der meisten unedlen Metalle, sich in gewöhnlicher Luft zu oxydiren, beruht auf der die Oxydation disponirenden Einwirkung, welche die atmosphärische Feuchtigkeit oder diese zusammen mit der atmosphärischen Kohlensäure ausübt. Beim Kalium und Natrium darf die große Affinität der Oxyde dieser Metalle zum Wasser (die große Neigung, Hydroxyde zu bilden) als disponirende Ursache der in feuchter Luft und selbst bei niedrigsten Temperaturgraden beschleunigt schnell vor sich gehenden Oxydation angesehen werden. Beim Blei, ebenso beim Kupfer, ist die atmosphärische Kohlensäure wesentlich mit betheiligt; diese Metalle sind durch Gegenwart wässeriger Säuren zur Oxydation auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs in ausgezeichnetem Grade disponirt; die Unlöslichkeit ihrer kohlensauren Salze ist die Ursache, daß die Oxydation an feuchter Luft, wenn sie auch bis zur Bildung einer dünnen Oxydschicht beschleunigt vor sich geht, durch letztere vor weiterem Eindringen in das Metall verhindert ist. Beim Rosten des Eisens an feuchter Luft, in der Erde 2c. wirkt nicht allein die Feuchtigkeit, sondern vor allen Dingen Gegenwart wenn auch nur minimaler Mengen von Säuredämpfen 2c. — Ein ausgezeichnetes Beispiel von denjenigen Metallen, welche durch Alkalien zur Oxydation disponirt werden, ist das Aluminium. Auch das Zink gehört in diese Kategorie, weshalb beim Legen von Dachrinnen aus diesem Metall oder sonstiger Verwendung desselben die Berührung mit Kalkmörtel u. dgl. zu vermeiden ist.

§. 188. Die Verbindungen der Metalle mit Schwefel sind unter den in der Natur vorkommenden metallischen Verbindungen, besonders unter den sogenannten Erzen, als Kiese, Blenden 2c. häufig vertreten; auch bilden sich dergleichen Verbindungen bei metallurgischen und sonstigen technisch-chemischen Processen, ebenso bei vielen Operationen im Laboratorium. Sie bieten mit wenig Ausnahmen dem Agriculturchemiker kein Interesse. Von dem Verhalten des Schwefels zu den Metallen war schon früher die Rede. Diese Verbindungen werden als Sulfüre und Sulfide bezeichnet, auch setzt man wohl vor den Namen des Metalls die Bezeichnung Einfach-Schwefel-, Zweifach-, Dreifach-Schwefel- 2c. Oxysulfide sind sauerstoffhaltige Schwefelmetalle.

Was die Löslichkeit der Schwefelmetalle betrifft, so sind die Schwefelverbindungen der Alkali-Metalle in Wasser leicht, die der Erdalkali-Metalle schwerer und die der schweren Metalle gar nicht löslich. Einige werden schon durch die schwächsten Säuren zersetzt, andere durch starke Säuren und wieder andere widerstehen selbst der Einwirkung der stärksten Säuren; ein Verhalten, welches in der Analyse zur Trennung verschiedener Gruppen benutzt wird. — Die Farbe und das sonstige Ansehen der Schwefelmetalle ist sehr verschieden: Die Einfachsulfide der Alkali- und alkalischen Erdmetalle sind farblos, die Polysulfurete leberfarbig (Schwefelleber), in wässeriger Lösung bräunlich-gelb. Die Schwefelverbindungen

der Schwermetalle sind in compacter krystallinischer Form theils metallglänzend mit weißer oder grauweißer Farbe, z. B. Bleiglanz und Antimonglanz, oder mit Messingfarbe, wie der Schwefelkies und Kupferkies, theils unvollkommen oder gar nicht metallglänzend, wie Schwefelzink, Schwefelquecksilber (Zinnober) ꝛc.; im feinvertheilten und namentlich im gefällten Zustande sind sie theils schwarz, wie Schwefelblei, Schwefeleisen, Schwefelkupfer ꝛc., theils durch charakteristische Färbungen ausgezeichnet, z. B. Schwefelmangan fleischfarben, Schwefelcadmium gelb, Schwefelantimon orange. — Das Verhalten bei erhöhter Temperatur bietet ebenfalls große Mannigfaltigkeit dar: im Allgemeinen sind die Schwefelmetalle leichter schmelzbar als die Oxyde; bis zu gewissem Grade ist die Schmelzbarkeit größer oder geringer je nach derjenigen des betreffenden regulinischen Metalls; bei den schwerschmelzbaren Metallen liegt die Schmelztemperatur der Schwefelverbindungen niedriger als diejenige des Metalls. Auch in der Flüchtigkeit überträgt sich das Verhalten einiger Metalle auf ihre Schwefelverbindung, z. B. beim Quecksilber. — Schwefelgold und Schwefelplatin zersetzen sich beim Erhitzen in Schwefel und regulinisches Metall. Manche Schwefelmetalle verlieren beim Erhitzen nur einen Theil ihres Schwefels. — Von den anderweitigen Zersetzungen der Schwefelmetalle sind besonders die auf Oxydation beruhenden zu erwähnen. In agronomischer Beziehung am wichtigsten ist der unter Mitwirkung von Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur stattfindende, bei den betreffenden Verbindungen, z. B. dem Schwefeleisen, näher zu besprechende Oxydationsvorgang. Durch Erhitzen der Schwefelmetalle an der Luft, wie es u. a. zu metallurgischen Zwecken beim Rösten mancher Erze und Hüttenprodukte geschieht, wird der Schwefel ganz oder theilweise zu entweichender schwefliger Säure oder auch Schwefelsäure oxydirt, das Metall in Oxyd verwandelt; der Proceß kann je nach der Dauer und dem Grade der Erhitzung und nach begleitenden Umständen mehr oder minder complicirt sein und entsprechende rückständige Produkte, nämlich Metalloxyde oder Gemische derselben mit Schwefelmetall, schwefelsaure Salze, auch wohl regulinisches Metall liefern.

Die Bildung der Schwefelmetalle. Außer der bereits erwähnten Entstehungsweise durch directes Zusammentreten der Metalle mit Schwefel, desgleichen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Metalle, Metalloxyde oder deren Salze, ist in Bezug auf die Bildung der Schwefelmetalle noch Folgendes zu erwähnen: Manche Metalloxyde zersetzen sich beim Erhitzen mit Schwefel so, daß Schwefligsäure-Anhydrid entweicht und Schwefelmetall gebildet wird; andere Oxyde geben Oxysulfide. Manche Oxyde verwandeln sich beim Erhitzen in Schwefelkohlenstoffdampf in Schwefelmetalle, indem Kohlenoxyd oder Kohlensäure entweicht. Viele schwefelsaure Salze werden durch Glühen mit Kohle, Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd oder Wasserstoffgas so zersetzt, daß sie ihren Sauerstoff an den Kohlenstoff resp. Wasserstoff abgeben. Die verschiedenen schwefelsauren Salze verhalten sich hierbei ungleich, und auch der Hitzegrad ist bedingend für die Beschaffenheit der sich bildenden

Produkte. Schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Natrium werden ziemlich leicht reducirt, und beruht hierauf das zweckmäßigste Verfahren der Darstellung von Einfach-Schwefelkalium und Schwefelnatrium; schwefelsaures Calcium, Baryum und Strontium verlangen stärkere und andauerndere Erhitzung mit dem Reductionsmittel, um vollständig zu Schwefelcalcium resp. -Baryum und -Strontium reducirt zu werden; schwefelsaures Magnesium in Wasserstoff oder mit Kohle geglüht giebt nicht Schwefelmagnesium, sondern es entweichen Schwefligsäure-Anhydrid und Schwefeldampf, und Magnesia bleibt zurück. Schwefelsaures Kupfer giebt mit Kohle bei starker Glühhitze Schwefelkupfer, bei schwächerer dagegen metallisches Kupfer; ähnlich verhält sich schwefelsaures Zink. — Auch auf nassem Wege kann die Reduction schwefelsaurer Salze zu Schwefelmetallen bewirkt werden; dies geschieht namentlich bei Fäulnißprocessen, und kann zu den Beispielen der stark reducirenden Wirkung nascirenden Wasserstoffs gezählt werden.

§. 189. Die Verbindungen der Metalle mit Chlor. Das Chlor kann sich direct und ohne Mitwirkung höherer Temperatur mit den Metallen verbinden. Die meisten der so entstehenden Verbindungen können als wässerige Lösungen auch durch Auflösen der Metalloxyde in Salzsäure oder der Metalle in Königswasser, einige auch durch Auflösen des Metalls in wässeriger Salzsäure, dargestellt werden. Viele Metalle verbinden sich in mehreren Verhältnissen mit Chlor. Existirt von einem Metall nur eine Chlorverbindung, so wird sie entweder einfach als Chlormetall bezeichnet, z. B. Chlorkalium, Chlorblei ꝛc., oder durch Anhängung der Silben „Chlorid“ an den Namen des Metalls, z. B. Kaliumchlorid, Bleichlorid. Bildet ein Metall zwei Verbindungen mit Chlor, so wird die chlorärmere als „Chlorür“, die chlorreichere als „Chlorid“ bezeichnet. Höhere Chlorverbindungen werden ähnlich den Schwefelverbindungen bezeichnet. Sauerstoffhaltige Chlorverbindungen sind Oxychloride. — Kommt Salzsäure mit einem Metalloxyd zusammen, so entstehen Wasser und ein Chlormetall. Manche Chlormetalle verbinden sich unter einander, z. B. Platin-, Gold-, Quecksilber-, Silberchlorid mit Chlorkalium, Chlornatrium ꝛc.

Die Chlormetalle sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest. Die flüssigen (Metallöle) sind zugleich ziemlich leicht flüchtig, z. B. Zinnchlorid, Antimonchlorid. Die festen schmelzen bei mehr oder minder erhöhter Temperatur und sind meistens in stärkeren Hitzegraden flüchtig; sie heißen Metallbuttern, wenn sie weiche Consistenz haben, z. B. das Antimonchlorür; die consistenteren, erst bei erhöhter Temperatur schmelzenden, z. B. Chlorblei, Chlorsilber, heißen Hornmetalle. — Die meisten Chlormetalle sind in Wasser löslich; durch Unlöslichkeit ausgezeichnet sind Chlorsilber, Quecksilberchlorür und Kupferchlorür; Chlorblei ist schwer löslich. Mehrere, nämlich die Chloride des Zinns, Wismuths und Antimons, zersetzen sich mit Wasser in Salzsäure und Oxyd, oder je nach der Wassermenge in mehr oder minder basisches Oxychlorid; ein Theil des gebildeten Oxydes bleibt in der freien Säure gelöst, während Oxychlorid niederfällt. Auch in Alkohol, Aether und

ätherischen Oelen sind mehrere Chlormetalle löslich; auf der Löslichkeit des Platinchlorids und seiner Verbindung mit Chlornatrium gegenüber der Unlöslichkeit der Doppelverbindung desselben mit Chlorkalium, desgleichen mit Chlorammonium in ätherhaltigem Alkohol, beruht das vorzüglichste Hülfsmittel, was wir haben, um Kalium quantitativ zu bestimmen, und es von Natrium zu trennen, desgl. Ammoniak in die seine quantitative Bestimmung gestattende Verbindungsform zu bringen.

Die meisten Chlormetalle erleiden durch Erhitzen bei Abschluß sowohl wie Zutritt der Luft keine Veränderung; Chlorplatin und Chlorgold verlieren aber in der Hitze das Chlor vollständig, Chlorkupfer theilweise; die Chlorverbindungen des Eisens und Mangans verwandeln sich beim Glühen an der Luft unter Abgabe des Chlors in Oxyd. Gleichwie wässerige Salzsäure durch Einwirkung auf Oxyde die Bildung vieler Chlormetalle vermittelt, indem dabei Wasser entsteht, so zersetzen sich häufig Chlormetalle mit den Elementen des Wassers zu Salzsäure und Metalloxyden oder Oxychloriden; dies geschieht schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung mancher Chlormetalle, z. B. des Chlormagnesiums; noch mehr zuletzt, wenn bei gesteigerter Temperatur der Rest des Wassers ausgetrieben werden soll, woher es z. B. kommt, daß Chloraluminiumlösung beim Eintrocknen nur Thonerde zurückläßt. Zu den beim Erhitzen mit Wasserdämpfen Salzsäure und Metalloxyde oder basische Chloride gebenden Chlormetallen gehören die Chloride des Eisens, Mangans, Kobalts, Nickels, Zinks, Wismuths, Kupfers, Antimons. Auch selbst Chlorkalium und Chlornatrium können durch Glühen mit Wasserdämpfen veranlaßt werden, sich in dieser Weise zu zersetzen, wenn feuerbeständige Säuren, z. B. Kieselsäure, Borsäure, Phosphorsäure zugegen sind. Auch noch auf andere Weise kann eine Zersetzung von Chlormetallen herbeigeführt werden, so z. B. werden Chloraluminium sowie Chlormagnesium durch Natriummetall zersetzt, ein Verhalten, welches man zur Darstellung von metallischem Aluminium resp. Magnesium benutzt.

Die Bildung von Chlormetallen durch directes Zusammentreten der beiderlei Elemente geschieht im Allgemeinen mit solcher Lebhaftigkeit, daß man beim Einbringen der meisten Metalle in trocknes Chlor Feuererscheinung beobachtet, besonders wenn das Metall sich im feinvertheilten Zustande befindet; bei einigen ist hierzu noch vorausgegangene Erwärmung erforderlich. Auch auf nassem Wege läßt sich Chlor auf Metalle übertragen; wie dies durch chlorentwickelnde Gemische geschieht, ist beim Königswasser bereits erwähnt. Aehnlich wirken in manchen Fällen Kupferchlorid und Eisenchlorid, welche dabei zu Chlorür reducirt werden. Die Ueberführung mancher Metalloxyde in Chlormetalle durch Chlorgas geschieht unter Freiwerdung des Sauerstoffs schon bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur; bei andern ist dazu stärkere Hitze und die Mitwirkung von Kohle erforderlich, welche sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Kohlenoxyd oder Kohlensäure verbindet. Schwefelmetalle können durch Chlorgas in Chlormetall und Chlorschwefel umgewandelt werden. Die meisten Metalloxyde, Schwefel- und Arsenmetalle werden in trocknem Salzsäuregase, namentlich beim Erwärmen

unter Bildung von Wasser resp. Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff in Chlormetalle verwandelt. Was die Wirkung der wässerigen Salzsäure auf Oxyde, Schwefelmetalle und die in saurer Lösung Wasser zersetzenden Metalle betrifft, so ist davon schon die Rede gewesen. Die Unlöslichkeit des Chlorsilbers und des Quecksilberchlorürs bedingen es, daß wenn Silbersalze oder Quecksilberoxydulsalze in wässeriger Lösung mit Salzsäure oder einem gelösten Chlormetall zusammenkommen, Chlorsilber resp. Quecksilberchlorür gefällt werden. Auf trocknem Wege können in der Hitze flüchtige Chlormetalle, z. B. Kochsalzdampf, auf die schwefelsauren Salze mancher Metalle (Silber, Kupfer, Blei, Zink, Eisen, Mangan) so einwirken, daß sich schwefelsaures Natrium und die Chlorverbindungen der betreffenden Metalle bilden.

§. 190. Vieles von dem, was über die Chlormetalle gesagt ist, namentlich auch das Nomenclaturprincip betreffend, hat analog Anwendungen auf die Verbindungen der Metalle mit Brom, Jod, Fluor und Cyan. Brom steht hier dem Chlor am nächsten. Jod zeigt in seinem Verhalten zu den Metallen gleichfalls den allgemeinen Typus der Eigenschaften des Chlors, in der Geneigtheit sich mit demselben direct auf trocknem und nassem Wege zu verbinden, in der Gleichheit der Atomenverhältnisse, wonach es Verbindungen mit den Metallen eingeht, in dem salzartigen Charakter dieser Verbindungen, der Existenz von Oxyjodiden ꝛc. In der Affinität zu einzelnen Metallen, z. B. dem Silber und noch mehr dem Palladium, wetteifert es mit Chlor und Brom, während es diesen hierin zu den meisten übrigen, insbesondere den Alkalimetallen, weit nachsteht: Jodkalium ist ja gerade wegen seiner Leichtzersetzbarkeit ein so ausgezeichnetes Hülfsmittel, das Vorhandensein von Ozon, salpetriger Säure, Wasserstoffsuperoxyd und anderen ähnlich wirkenden Körpern nachzuweisen. In der Löslichkeit unterscheiden sich mehrere Jodmetalle von den entsprechenden Chlorverbindungen: Jodblei und Quecksilberjodid sind im Wasser weit weniger löslich als Chlorblei resp. Quecksilberchlorid, Jodpalladium ist unlöslich, während Chlorpalladium sich leicht in Wasser löst. — Die Fluormetalle betreffend, genüge es daran zu erinnern, daß einzelne derselben, welche durch ihr Vorkommen in der Natur Beachtung verdienen, in ihrem Löslichkeitsverhalten sich von den entsprechenden Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen auffallend unterscheiden; dies gilt besonders von dem durch Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichneten Fluorcalcium; ebenso ist das Fluormagnesium unlöslich. — Cyan verbindet sich nur mit den Alkalimetallen direct und auch erst bei erhöhter Temperatur; auf Alkalien und kohlensaure Alkalien wirkt es analog dem Chlor: es bildet damit Cyanmetall und cyansaures Metall. Blausäure giebt mit den basischen Oxyden wasserhaltige, mit einigen, z. B. dem Silberoxyd, wasserfreie Cyanmetalle. Die Cyanverbindungen der Alkalimetalle sind leicht in Wasser löslich und werden durch die schwächsten Säuren unter Entwickelung von Blausäure zersetzt; diejenigen der Schwermetalle sind meist unlöslich und durch Säuren schwerer zersetzbar; zu den wenigen löslichen gehört das Cyanquecksilber. Die Auflösung der Cyan-Alkalimetalle reagirt selbst bei stärkster Ueber-

fättigung mit Blausäure alkalisch; bei längerem Kochen der wässerigen Lösung bildet sich Ammoniak und ameisensaures Alkali. Die Cyanmetalle sind sehr geneigt, sich unter einander zu Doppelverbindungen zu vereinigen; besonders sind in dieser Beziehung die Verbindungen des Cyans mit Eisen zu nennen.

§. 191. Phosphormetalle kommen mit Ausnahme des als seltener Bestandtheil im Meteoreisen enthaltenen Phosphoreisens und Phosphornickels, in der Natur nicht vor. Sie bilden sich, und zwar gewöhnlich unter Feuererscheinung, durch directes Zusammentreten von Phosphor mit dem feinzertheilten Metall, desgleichen durch Erhitzung von Metalloxyden mit Phosphorwasserstoffgas, auch beim Hineinleiten dieses Gases in die Lösung eines Metallsalzes, und beim starken Glühen phosphorsaurer Salze mit Kohle oder Wasserstoff. Auf letzterem Wege entsteht u. a. das Phosphoreisen, welches durch seine Gegenwart in metallischem Eisen diesem die unerwünschte Eigenschaft der Kaltbrüchigkeit giebt. Der geringere Gehalt des gewöhnlichen Eisens an Phosphor bedingt den Phosphorwasserstoffgeruch des beim Auflösen von Eisen in wässeriger Säure sich entwickelnden Wasserstoffs. Der Phosphorgehalt des besten Stabeisens beträgt nicht über 0,1 Procent. Beim Glühen von Metalloxyden in Phosphordampf entsteht ein Gemenge von phosphorsaurem Metall und Phosphormetall. Beim Einäschern von Pflanzensamen und andern organischen Körpern, welche reich an phosphorsauren Salzen sind, in Platingefäßen sind letztere dadurch gefährdet, daß sich leicht sprödes Phosphorplatin bildet, indem Phosphorsäure durch Kohle reducirt wird. Die Verbindungen des Phosphors mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden geben mit Wasser in Berührung gebracht, Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorigsaures Salz.

Arsenmetalle kommen unter den Metallerzen vor, namentlich Verbindungen von Arsen mit Nickel, Kobalt und Eisen; auch bilden sie sich häufig bei metallurgischen Processen. Sehr verbreitet sind kleinere Mengen von Arseneisen in den Schwefelkiesen, woraus sich das häufigere Vorkommen von Arsen in den aus der Zersetzung von Kiesen entstandenen Naturprodukten, ebenso der Arsengehalt der aus Kiesen bereiteten Schwefelsäure und der mittelst solcher Schwefelsäure dargestellten Präparate herleitet. Die Arsenmetalle sind spröde, leicht schmelzbar, krystallinisch, metallglänzend. Kleinere Beimengungen von Arsen geben dem Blei die Eigenschaft, sich zu Bleischrot verarbeiten zu lassen.

Kohlemetalle. Ueber Verbindungen von Kohlenstoff mit Metallen, welche nach bestimmtem Verhältniß zusammengesetzt sind, wissen wir noch sehr wenig. In besonderem Grade ist das Eisen geneigt, bei hoher Temperatur Kohlenstoff zu binden, weshalb alles Eisen vermöge der bei seiner metallurgischen Gewinnung obwaltenden Bedingungen kohlenstoffhaltig ist; ein Theil des Kohlenstoffs, den schmelzendes Eisen aufgenommen hatte, scheidet sich bei langsamem Erkalten als Graphit aus, ein anderer Theil bleibt mit dem Eisen verbunden und hat an den besonderen Eigenschaften der verschiedenen Modificationen des Eisens, namentlich an der Härte, auch an der Schmelzbarkeit u. s. w. großen

Antheil. Der größte am Eisen beobachtete Kohlenstoffgehalt beträgt 5,8 Procent, das harte Stabeisen enthält durchschnittlich 0,5, das weichste 0,2 Procent; im Rohstahl ist 1,25 bis 2,3, im Cämentstahl 0,9 bis 1,75 enthalten. — Auch Kupfer, Silber, Mangan, Nickel, Platin, Palladium und Iridium können sich mit Kohlenstoff verbinden und dadurch veränderte Eigenschaften annehmen. Der größte beim Kupfer beobachtete Kohlenstoffgehalt beträgt 0,2, beim Silber 3 Procent.

Die Verbindungen der Metalle mit Silicium und Bor. Neben Kohlenstoff enthält alles Eisen verschiedene Mengen (0,21 bis über 3 Procent) Kiesel, welche sich bei der Verarbeitung zu Stabeisen auf durchschnittlich 0,025 Procent vermindern. Das Eisen wird schon durch 0,3 Procent Silicium kaltbrüchig und hart. Auch mit Aluminium, Zink, Kupfer, Platin und Mangan verbindet sich das Silicium. In geschmolzenem Aluminium und Zink löst es sich auf, ein Theil desselben scheidet sich beim Erkalten der geschmolzenen Gemische in der graphit- und diamantartigen Modification aus. Besonders reichlich verbindet sich das Silicium mit Kupfer; eine solche 12 Procent Silicium enthaltende Verbindung ist weiß, sehr hart, spröde, schmilzt leichter als Silber; mit 4,8 Procent ist sie schön bronzefarbig, schmilzt so leicht wie Bronze, steht dem Eisen an Härte wenig nach, läßt sich wie dieses bearbeiten; ein daraus gefertigter Draht hat die Festigkeit des Eisendrahts. Mangan nimmt bis zu 13 Procent Silicium auf und giebt damit eine luftbeständige sehr politurfähige Verbindung. Die Entstehung von Kieselplatin hat man, da dasselbe spröde ist, bei der Benutzung der Platingeräthschaften ebensosehr wie Phosphorplatin zu meiden; es bildet sich, wenn in dem Platingefäß Kieselerde mit Kohle in Berührung stark und andauernd geglüht wird.

Stickstoffmetalle. Die Existenz solcher Verbindungen hat für uns ein doppeltes Interesse: einmal sofern sich darunter einzelne befinden, welche in ihren Zusammensetzungsverhältnissen und Eigenschaften an das Ammoniak erinnern, z. B. Stickstoffquecksilber, sodann aber und ganz besonders wegen der Art ihrer Bildung durch directes Zusammentreten freien Stickstoffgases mit den betreffenden Metallen. Aehnlich wie von den Metalloïden Bor und Silicium, so binden von den Metallen Titan, Magnesium, in geringerem Grade Zink, Eisen, Aluminium und Chrom, bei hinreichend hoher Temperatur Stickstoffgas, ohne daß, wie es beim Kalium, Natrium und besonders Baryum der Fall ist, Kohle mitzuwirken braucht, mit welcher durch Vermittelung dieser Metalle der Stickstoff sich zu Cyan verbindet; es entstehen direct Stickstoffmetalle. Eine andere Art der Entstehung von Stickstoffmetallen ist diejenige, wodurch u. a. Stickstoff-Kupfer, -Wolfram, -Molybdän, -Tantal gebildet werden, nämlich durch Erhitzen der Oxyde oder Chloride mit Ammoniak.

Von Verbindungen der Metalle mit Wasserstoff sind nur einzelne Beispiele bekannt, nämlich bei dem seines chemischen Verhaltens wegen zur Stickstoffgruppe gehörenden Antimon, dessen gasförmige Wasserstoffverbindung dem Arsenwasserstoff in den Eigenschaften und der Entstehung ähnlich ist, ferner eine gleichfalls gasförmige bei dem zur

Schwefelgruppe gehörenden Tellur, und eine nach der Formel $Cu_2 H_2$ zusammengesetzte feste rothbraune des Kupfers, welche durch Erwärmen einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer mit unterphosphoriger Säure entsteht.

§. 192. Die Darstellung der regulinischen Metalle aus ihren natürlichen und sonstigen Verbindungen geschieht durch verschiedene metallurgische Operationen, welche je nach der Zusammensetzung jener Verbindungen theils einfache Reductionsprocesse sind, theils auf einer Aufeinanderfolge verschiedener mechanischer und chemischer Proceduren beruhen. Die bei der technischen Gewinnung der gewöhnlichen Metalle benutzten Werkstätten heißen Hütten, und daher die betreffenden Processe Hüttenprocesse. Der Ausdruck regulinisch rührt davon her, daß man früher die Metalle im Gegensatze zu den Metalloxyden (Metallkalken) Könige, reguli, nannte. Der einfachste Fall ist die Reduction eines Oxydes. Die Oxyde der edlen Metalle bedürfen, um ihren Sauerstoff zu verlieren, nur des Erhitzens. Die übrigen Metalloxyde werden auf trocknem Wege durch Vermittelung der bei hohen Temperaturgraden wirksamen Affinität des Kohlenstoffs oder Wasserstoffs oder auch eines andern Metalles (z. B. des Natriums zur Darstellung von Aluminium und Magnesium) zum Sauerstoff reducirt. Wasserstoff kommt nur bei Versuchen im kleinen Maßstabe, besonders wenn es sich um Darstellung eines möglichst reinen Metalles handelt, zur Anwendung. Das in den meisten Fällen angewandte Reductionsmittel ist Kohle, welche theils unmittelbar, theils durch das aus ihr entstehende und bei gewöhnlichen Hüttenprocessen wegen seiner gasförmigen Beschaffenheit besonders bedeutungsvolle Kohlenoxyd wirkt. Auch die aus rohen Brennmaterialien, z. B. der Steinkohle, sich bei dem Hüttenprocesse entwickelnden Kohlenwasserstoffe haben eine ähnliche Wirkung wie das Kohlenoxyd. Die bei der Reductionstemperatur gasförmigen Metalle, wie Kalium, Natrium und Zink, verlangen geschlossene von außen erhitzte Reductionsräume und mit denselben in Verbindung stehende Vorrichtungen zur Verdichtung der Dämpfe. Der auf Reduction von Oxyden beruhende gewöhnliche Hüttenproceß zur Ausbringung der andern Metalle geschieht in Schachtöfen, welche continuirlichen Betrieb gestatten. Die Erze mit der die nöthige Hitze gebenden und als Reductionsmittel dienenden Kohle und den zur Schlackenbildung bestimmten Zusätzen (Zuschlägen) werden in die obere Mündung des Ofens geworfen, sinken darin in dem Maße abwärts, wie die Kohle mittelst der von unten eingeblasenen Luft verzehrt wird, und das reducirte Metall mit den Schlacken, welche sich aus den begleitenden Stoffen und den Zuschlägen bildeten, niederschmilzt, so daß immer neue Massen Kohlen, Erz und Zuschlag nachgeschüttet werden können. Die schlackenbildenden Zuschläge haben die mehrfache Bedeutung: die in dem Erze neben dem Oxyde enthaltenen mineralischen Substanzen (Kieselerde 2c.) in eine schmelzbare glasige Verbindung (die Schlacke) umzuwandeln und diese als Flußmittel dienen zu lassen, welches durch mechanische Wirkung das Zusammenfließen der nach der Reduction noch von einander getrennt gebliebenen Metalltheile vermittelt; außerdem schützt

die Schlacke das reducirte Metall durch Einhüllung oder Bedeckung vor der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft in den niedrigeren Regionen des Ofens. — Auf nassem Wege geschieht die Reduction durch verschiedene Mittel: einmal durch Fällung mittelst eines andern Metalles, welches das zu reducirende aus einer in Wasser gelösten Verbindung deplacirt; dies geschieht z. B., wenn man Zink in die Lösung eines Bleisalzes, Eisen in eine Kupfersalzlösung, Kupfer in eine Silberlösung bringt; die Menge des gefällten Blei's, resp. Kupfers oder Silbers entspricht einer chemisch äquivalenten sich auflösenden Menge des andern Metalls. Reductionen mancher Metalle auf nassem Wege können ferner durch Phosphor vermöge seiner großen Affinität zum Sauerstoff und durch Verbindungen, welche zur Oxydation sehr disponirt sind, z. B. Gold durch Eisenvitriol oder Oxalsäure, Quecksilber durch Zinnchlorür, bewirkt werden. Zu den kräftigsten Reductionsmitteln gehört der galvanische Strom; wirkt derselbe auf wässerige Lösungen von Metallsalzen, so kann der am negativen Pole beobachtete Reductionseffect zunächst von dem daselbst durch elektrolytische Zersetzung des Wassers stammenden Wasserstoff hergeleitet werden. Durch Erfüllung besonderer Bedingungen bei der galvanischen Metallreduction läßt es sich bewirken, daß das Metall in zusammenhängender Form und an der Oberfläche des als negatives Polende dienenden Leiters adhärirend niedergeschlagen wird; hierauf beruht die Galvanoplastik.

Die Reduction der Metalle aus ihren Schwefelverbindungen. Es ist oben bereits bemerkt, daß einzelne Schwefelmetalle, nämlich Schwefelgold und Schwefelplatin, durch bloßes Erhitzen den Schwefel ganz, andere, z. B. Schwefelkies, Zweifach-Schwefelzinn, Schwefelkupfer, theilweise, noch andere, z. B. Einfach-Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelsilber, das in der Hitze flüchtige Schwefelquecksilber und Schwefelantimon, ihn gar nicht abgeben; bei manchen, z. B. dem Schwefelantimon, Schwefelsilber, gelingt die Entschwefelung durch Erhitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, beim Schwefelkupfer dagegen nur unvollständig. Ein in vielen Fällen sehr wirksames und bei Versuchen im kleinen Maßstabe anwendbares Reductionsmittel ist Cyankalium, welches dadurch zu Rhodankalium wird. Die bei manchen metallurgischen Operationen angewandte Entschwefelung beruht auf der Erhitzung der betreffenden Schwefelmetalle (Schwefelblei, Schwefelantimon, Schwefelquecksilber) mit einem wohlfeilern, seine größere Affinität zum Schwefel geltend machenden regulinischen Metall; zu diesem Zwecke dient besonders Eisen, dessen geringes Atomgewicht hierbei in Betracht kommt, da hiernach z. B. 207 Gewichtstheile Blei durch 56 Eisen frei gemacht werden. Häufig jedoch sind die Processe, durch welche Metalle aus ihren Schwefelverbindungen hüttenmännisch gewonnen werden, nicht so einfacher, sondern complicirterer Art.

Die Salze.

§. 193. Wie schon §. 61 bemerkt, haben die Ansichten über die Constitution der Salze so oft sich geändert als die chemischen Theorien überhaupt. Die heutige Chemie versteht unter Salzen Verbindungen, welche dadurch entstehen, daß ein oder mehrere Wasserstoffatome in den Säuren durch Metallatome ersetzt werden. In diesem Sinne haben wir also nicht weiter zwischen Haloïdsalzen (Chlor-, Brom- ꝛc. Verbindungen der Metalle) und Sauerstoffsalzen zu unterscheiden. Je nach dem ein- oder mehratomigen Charakter der Säuren oder der betreffenden Metalle muß nun aber die Zusammensetzung der Salze eine verschiedenartige sein.

Eine einbasische Säure, welche also nur ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthält, kann mit einem einwerthigen Metalle nur eine Art von Salz bilden, z. B. $NO_3 K$. Ist das Metall mehrwerthig, so sind zur Bildung eines neutralen Salzes mehrere Moleküle Säure erforderlich, z. B. $(NO_3)^2 Mg = \begin{matrix} NO_3 \\ NO_3 \end{matrix} > Mg$.

Die zweibasischen Säuren dagegen können zwei Reihen von Salzen bilden, neutrale Salze, in denen beide Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind, und saure Salze, in denen nur 1 Atom Wasserstoff ersetzt ist, letztere enthalten also noch Wasserstoff. Das einwerthige Kalium z. B. bildet mit der zweibasischen Schwefelsäure die beiden Salze $SO_4 K_2$ (neutrales schwefelsaures Kalium) und $SO_4 HK$ (saures schwefelsaures Kalium). Eine zweibasische Säure kann aber auch mit einem zweiwerthigen Metall zwei verschiedene Salze bilden. In den neutralen Salzen dieser Säuren tritt das zweiwerthige Metallatom einfach an die Stelle der beiden Wasserstoffatome, z. B. $SO_4 Mg$ (schwefelsaures Magnesium), während in den sauren Salzen zwei Säuremoleküle enthalten sind, von denen jedes ein Wasserstoffatom abgegeben hat, so daß zwei einwerthige Gruppen zurückbleiben, welche durch das Metall zusammengehalten werden, z. B. $(SO_4 H)^2 Ba = \begin{matrix} SO_4 H \\ SO_4 H \end{matrix} > Ba$, saures schwefelsaures Baryum. Die neutralen Salze der zweibasischen Säuren mit dreiwerthigen Metallen sind so zusammengesetzt, daß drei Säuremoleküle durch zwei dreiwerthige Metallatome zusammengehalten werden, z. B. $(SO_4)^3 Bi_2 = \begin{matrix} SO_4 \\ SO_4 \\ SO_4 \end{matrix} \begin{matrix} Bi \\ Bi \end{matrix}$, schwefelsaures Wismuth.

Bei den dreibasischen Säuren sind in ähnlicher Weise drei Reihen von Salzen möglich, die je nach der in ihnen noch enthaltenen Anzahl von Wasserstoffatomen als zweifach-saure, einfach-saure und neutrale Salze bezeichnet werden. Die Salze, welche z. B. das einwerthige Natrium mit der Phosphorsäure ($PO_4 H_3$) bildet, haben die Zusammensetzung: $PO_4 H_2 Na$, zweifach-saures phosphorsaures Natrium,

$PO_4\,H\,Na_2$, einfach=saures phosphorsaures Natrium, und $PO_4\,Na_3$, neutrales phosphorsaures Natrium, während die Formeln für die entsprechenden Salze des zweiwerthigen Calciums sind: $(PO_4\,H_2)^2\,Ca$, $PO_4\,H\,Ca$ und $(PO_4)^2\,Ca_3$.

Wir können jedoch die Zusammensetzung der Salze noch von einem andern Gesichtspunkte aus auffassen. Ebenso nämlich wie wir ein=, zwei= und mehrbasische Säuren unterscheiden, können wir auch die Hydroxyde der Metalle je nach der in ihnen enthaltenen Anzahl von Hydroxylmolekülen als einsäurige, zweisäurige ꝛc. Basen bezeichnen. Nach dieser Auffassung würden die Salze dann Verbindungen sein, in denen der Wasserstoff der Metallhydroxyde durch solche Atomgruppen ersetzt ist, welche mit Hydroxyl Säuren bilden können. Derartige Atomgruppen werden als Säureradikale bezeichnet. Wir würden sonach die Bildung des salpetersauren Kaliums z. B. uns nach der gewöhnlichen Ansicht so zu denken haben: $NO_3\,H + KOH = NO_3\,K + H_2\,O$; geben wir aber der Salpetersäure die Formel $NO_2 . OH$, indem wir die einwerthige Gruppe NO_2 als das Säureradikal betrachten, so würden wir uns den Vorgang so zu denken haben, daß diese Gruppe an Stelle des Wasserstoffs im Kaliumhydroxyd (KOH) tritt, während das Wasserstoffatom dieser letzteren Gruppe mit dem Hydroxyl der Säure Wasser bildet: $KOH + NO_2 . OH = KO . NO_2 + H_2\,O$.

Außer den neutralen und sauren Salzen kommen noch basische Salze vor, deren Entstehung wir uns so zu denken haben, daß in einer mehrsäurigen Base nicht alle Wasserstoffatome durch Säureradikale ersetzt sind. Das Bleihydroxyd z. B. hat die Zusammensetzung $Pb\,(OH)^2 =$ $Pb<^{OH}_{OH}$; je nachdem nun 1 Wasserstoffatom oder beide durch die Gruppe NO_2 ersetzt sind, entstehen die beiden Verbindungen $Pb<^{O\text{-}NO_2}_{OH}$ (basisch salpetersaures Blei) und $Pb<^{O\text{-}NO_2}_{O\text{-}NO_2}$ (neutrales salpetersaures Blei).

Werden in mehrbasischen Säuren die Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle vertreten, so nennt man die so entstehenden Verbindungen Doppelsalze, z. B. $PO_4\,H\,K\,Na = PO \begin{cases} OH \\ OK \\ ONa \end{cases}$, phosphorsaures Kalium=Natrium. In analoger Weise können auch Doppelsalze entstehen, wenn die Wasserstoffatome mehrsäuriger Basen durch verschiedene Säureradikale vertreten werden. Verbindungen von gesättigten Molekülen wie z. B. Kalium=Platinchlorid, $Pt\,Cl_4 + 2\,K\,Cl$, ꝛc. gehören zu den sogenannten Molekularverbindungen.

Sehr viele Salze enthalten ein oder mehrere Moleküle Wasser chemisch gebunden. Beim Erhitzen verlieren sie dies Wasser und damit zugleich ihre krystallinische Structur. Deshalb nennt man das in dieser Weise gebundene Wasser Krystallwasser. Manche wasserhaltigen Salze

verlieren schon beim Liegen an der Luft ihr Krystallwasser, sie verwittern; ein Beispiel hiervon bietet die bekannte Soda (kohlensaures Natrium), dieselbe zerfällt an der Luft unter Verlust ihres Wassers zu einem weißen Pulver, während die ihr entsprechende Kaliumverbindung (Pottasche) an der Luft Wasser anzieht und zerfließt. Manche von den Salzen mit Krystallwasser schmelzen schon bei mäßigem Erhitzen, indem das von dem Salze getrennte Wasser, so lange es noch nicht verdampft ist, als Lösungsmittel für das ärmere Salz dient; man sagt: das Salz schmilzt in seinem Krystallwasser. Dies Verhalten ist aber nicht zu verwechseln mit dem bei höherer Temperatur eintretenden Flüssigwerden vieler wasserfreier Salze, z. B. des Salpeters, des chlorsauren Kaliums ꝛc.

§. 194. Bei der Allgemeinheit, Reichlichkeit und Mannigfaltigkeit des Vorkommens von Salzen in unorganischen und organischen Gemischen gehört es zu den wichtigsten Aufgaben chemischer Forschung, besonders der auf das Gebiet der Landwirthschaft gerichteten Untersuchungen: neben den besonderen Eigenschaften jedes einzelnen Salzes und seiner directen sowohl als indirecten Beziehung zum organischen Leben, die mehr oder minder complicirten physikalischen und chemischen Verhältnisse zu ermitteln, welche durch das Zusammenwirken verschiedener Salze unter einander und mit den übrigen Bestandtheilen der Gemenge bedingt sind. Da Wasser der allgemeine Vermittler der physikalisch-chemischen Vorgänge im Erdboden und in den Organen des lebenden Körpers ist, so interessirt uns ganz besonders das Verhalten der Salze zum Wasser und zu wässerigen Lösungen.

In Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser verhalten sich die Salze sehr verschieden; einige sind in weniger als ihrem gleichen Gewichte Wasser löslich, andere wieder gelten wegen ihrer Schwerlöslichkeit als unlöslich. Unter den am leichtesten löslichen sind manche zugleich ausgezeichnet durch die Eigenschaft, Wasserdampf aus der Luft zu verdichten und in Folge dessen zu zerfließen, es geht aber diese Eigenschaft mit dem Grade der Löslichkeit nicht parallel, denn unter den besonders leicht löslichen giebt es auch solche, welche nicht zerfließen. Die Löslichkeit ein und desselben Salzes steigert sich im Allgemeinen mit der Temperatur, jedoch bei verschiedenen Salzen in sehr ungleichem Grade: während z. B. 1 Theil Kochsalz bei 14° 2,78 Theile Wasser zur Auflösung verlangt, bei 60,7°, bei 109,7° (dem Siedepunkte der concentrirten Lösung) 2,48, die Löslichkeit sich also nur wenig steigert, zeigt sich beim salpetersauren Kalium eine sehr bedeutende Steigerung: 1 Theil des Salzes löst sich bei 0° in 13,32 Wasser, bei 18° sind nur 3,45, bei 45° 1,34, bei 97° 0,424 Theile Wasser zur Auflösung erforderlich. Läßt man eine concentrirte kochende Kochsalzlösung auf 14° erkalten, so scheiden sich von den in 100 Gewichtstheilen der Lösung enthaltenen 28,735 Theilen Kochsalz nur 2,28, d. i. nicht viel mehr als $^1/_{13}$ ab, während dagegen aus 100 Theilen einer bei 97° (noch erheblich unter dem Siedepunkte der concentrirten Lösung) gesättigten Lösung salpetersauren Kaliums, welche 70,221 Salz gelöst enthält, nach dem Erkalten auf 0° 63,24, d. i. fast $^7/_8$, abgeschieden werden. Außer der Temperatur bedingt bei manchen

Salzen auch der molekulare Zustand, in welchem sie sich befinden, den besonderen Grad der Löslichkeit in reinem Wasser; dies ist z. B. der Fall beim kohlensauren Calcium, je nachdem es frisch gefällt, noch amorph oder bereits in den krystallinischen Zustand übergegangen ist, und von den beiden krystallinischen Modificationen des kohlensauren Calciums zeigt die arragonitische eine von der rhomboëdrischen etwas verschiedene Löslichkeit; ebenso lassen sich bemerkliche Verschiedenheiten in der Löslichkeit am phosphorsauren Calcium nachweisen, je nachdem es amorph oder krystallinisch, aus einer löslichen Verbindung frisch gefällt, oder eingetrocknet oder wohl gar erhitzt gewesen ist. Die Anomalie der geringeren Löslichkeit mancher Salze bei höherer als bei niederer Temperatur erklärt sich aus dem Umstande, daß diejenigen, welche sich so verhalten, z. B. das bei 33° den größten, bei höherer Temperatur einen minderen Grad von Löslichkeit zeigende schwefelsaure Natrium (Glaubersalz), Krystallwasser verlieren und dadurch zu einem minder löslichen Salze werden, welches mit der geringeren Zahl von Wassermolekülen oder wasserfrei selbst unter Wasser besteht. — In dem Maße wie in der concentrirten wässerigen Lösung eines Salzes die Bedingungen der Löslichkeit sich mindern durch Temperaturerniedrigung der Flüssigkeit oder durch Verdunstung des Wassers oder durch Hinzufügung einer Flüssigkeit, welche, wie z. B. Alkohol, sehr geneigt ist, sich mit Wasser zu mischen, das Salz aber nicht löst, scheidet sich ein entsprechender Theil des Salzes aus der Lösung ab; es kann aber auch diese Abscheidung sich verzögern, bis etwa der Zustand der Krystallinität in den Molekülen eingetreten ist; solche Lösungen, welche eine den Grad der Löslichkeit übersteigende Menge Salz enthalten, nennt man **übersättigt**. Ist das Salz überhaupt zum Krystallisiren disponirt, so nimmt es bei seiner Abscheidung aus der Lösung Krystallform an, und die Krystalle werden im Allgemeinen um so größer, wenigstens bilden sie sich um so allseitiger nach den verschiedenen Axenrichtungen aus, je mehr der Vorgang verlangsamt ist und je größer die Menge von Flüssigkeit, welche der Krystallisation unterliegt. Wir geben nachfolgend eine Zusammenstellung des Löslichkeitsgrades einer Anzahl der wichtigeren Salze:

Name und Formel des Salzes	Die zur Lösung von 1 Theil des Salzes erforderliche Wassermenge	Name und Formel des Salzes	Die zur Lösung von 1 Theil des Salzes erforderliche Wassermenge
Chlorkalium, K Cl . .	3,42 bei 0°, für jeden Grad über 0 um 0,0365 weniger	Kohlensaures Kalium, $CO_3K_2 + H_2O$ . .	0,90 bei 12,6° 0,747 = 26° 0,49 = 70°
Jodkalium, K J . . .	0,7 bei 18°	Schwefelsaures Kalium, SO_4K_2	9,3 = 18,75°
Kohlensaures Kalium, $CO_3K_2 + H_2O$ . .	1,05 = 3° 0,962 = 6°	Salpetersaures Kalium, NO_3K	13,32 = 0°

Name und Formel des Salzes	Die zur Lösung von 1 Theil des Salzes erforderliche Wassermenge	Name und Formel des Salzes	Die zur Lösung von 1 Theil des Salzes erforderliche Wassermenge
Salpetersaures Kalium .	3,45 bei 18°	Phosphorsaures Calcium,	
	1,34 = 45°	$(PO_4)^2 Ca_3$, krystallisirt	20000
	0,424 = 97°	Schwefelsaures Calcium	
Chlornatrium, $NaCl$.	2,78 = 14°	(Gyps), $SO_4Ca + 2H_2O$	460 bei 15°
	2,7 = 60°	Chlorbaryum, $BaCl_2$ +	
	2,48 = 109,7°	$2H_2O$	2,257 = 18°
Kohlensaures Natrium,		Kohlensaures Baryum,	
$CO_3Na_2 + 10H_2O$	1,56 = 17°	CO_3Ba, frisch gefällt	14137 = 15°
Saures kohlensaures		= = =	15421 = 100°
Natrium, CO_3HNa	8,0 = 15°	= = =	141000 ammo-
Phosphorsaures Natrium			niakhaltiges
$PO_4HNa_2 + 12H_2O$	4,0 = 15°		Wasser
Schwefelsaures Natrium,		= = =	588 mit Kohlen-
$SO_4Na_2 + 10H_2O$	8,22 = 0°		säure gesätt.
	2,08 = 18°		Wasser
	1,0 = 25°	Schwefelsaures Baryum,	
	0,37 = 32°	SO_4Ba	43000 bei 15°
	0,31 = 33°	Salpetersaures Baryum,	
Salpetersaures Natrium,		$(NO_3)^2Ba$	20 = 0°
NO_3Na	1,25 = 0°		12,5 = 15°
	1,14 = 18,5°		5,9 = 49°
	0,77 = 47°		3,4 = 86°
Chlorammonium (Sal-			2,8 = 101,6°
miak) NH_4Cl . . .	2,7 = 18°	Chlorstrontium, $SrCl_2$ +	
Anderthalbfach kohlen-		$6H_2O$	0,75 = 15°
saures Ammonium,		Schwefelsaures Stron-	
$CO_3(NH_4)^2$ +		tium, SO_4Sr . . .	3600 = 15°
$2(CO_3HNH_4)$ . .	4,0 = 13°		3544 = 100°
	3,3 = 16,7°	Chlormagnesium,	
Schwefelsaures Ammo-		$MgCl_2 + 6H_2O$.	0,6 = 15°
nium, $SO_4(NH_4)^2$.	2,0 = 15°	Schwefelsaures Magne-	
Salpetersaures Ammo-		sium, $SO_4Mg + 7H_2O$	0,799 = 18,75°
nium, NO_3NH_4 . .	0,502 = 18°	Kali-Alaun,	
Chlorcalcium, $CaCl_2$ +		$(SO_4)^2AlK + 12H_2O$	13,3 = 12,5°
$6H_2O$	0,5 = 0°		8,2 = 21°
	0,25 = 16°		4,5 = 25°
Kohlensaures Calcium,			2,2 = 37,5°
CO_3Ca, frisch gefällt	10600 = 15°		2,0 = 50°
= =	8834 = 100°		0,4 = 62,5°
= =	65000 ammo-		0,1 = 75°
	niakhaltiges		0,06 = 87,5°
	Wasser	Eisenvitr., $SO_4Fe + 7H_2O$	1,64 = 10°
= =	1100 mit Koh-		1,43 = 15°
	lensäure ge-		0,87 = 24°
	sätt. Wasser		0,66 = 33°
= krystallisirt	250000		0,44 = 46°
Phosphorsaures Calcium,			0,38 = 60°
$(PO_4)^2Ca_3$, frisch gefällt	6050		0,37 = 84°
= = =	1500 kohlen-		0,3 = 100°
	säureh. Wasser	Chlorblei, $PbCl_2$ . .	135 = 12,5°

§. 195. Die Löslichkeit der Salze erleidet vielfältige Abänderung durch die Gegenwart anderer in dem Wasser gelösten Stoffe. Wirken diese Stoffe chemisch zersetzend auf das betreffende Salz ein, z. B. wenn das neutrale phosphorsaure Calcium in eine saure Flüssigkeit gebracht wird, wobei sich das lösliche saure Salz bildet, so ist die Veränderung der Löslichkeit selbstverständlich nur eine scheinbare; es sind vielmehr neue Verbindungen von anderer Löslichkeit entstanden. In solcher Weise können auch zwei einander in wässeriger Lösung begegnende Salze durch Umsetzung ihrer Bestandtheile Produkte geben, von denen mindestens das eine unlöslich ist, oder es kann ein schwerlösliches Salz mit einem löslichen in Berührung kommend von diesem so zersetzt werden, daß seine Bestandtheile nun in löslicherer Verbindungsform auftreten. Diese Verhältnisse gehören theilweise zu den wichtigsten agriculturchemischen Forschungsobjecten, da sie in nächster Beziehung stehen zu den Bedingungen, durch welche den Pflanzen die Nahrungsstoffe aus dem Boden zugänglich werden. In dasselbe Forschungsgebiet gehören aber auch die in jene Vorgänge sich überall einmischenden zahlreichen Fälle, wo eine rein chemische Erklärung zum Verständniß der aus dem Concurriren verschiedener Stoffe hervorgehenden Löslichkeitserscheinungen nicht ausreicht. Wenn z. B. durch die Gegenwart von Zucker, Leim, Eiweiß oder einem andern indifferenten organischen Körper in der Lösung eines Metallsalzes die Fällung des Metalloxydes mittelst einer mit der Lösung vermischten stärkeren Basis verhindert wird, so ist dieses Resultat in seinen zunächst bedingenden physikalisch-chemischen Ursachen wahrscheinlich ein complicirteres, wenigstens ist zu seiner Erklärung die Annahme unbefriedigend, es sei der organische Stoff mit dem an und für sich unlöslichen Metalloxyde zu einer löslichen chemischen Verbindung zusammengetreten; wir müssen uns einstweilen damit begnügen, von der Thatsache einfach Kenntniß zu nehmen und sie uns für analoge Fälle, wie sie dem Agriculturchemiker und dem Physiologen beständig begegnen, nutzbar zu machen. Auch für andere einfachere Fälle fehlt uns noch oft ein genügender Erklärungsgrund. Wenn z. B. Kochsalz die Löslichkeit des Gypses und des schwefelsauren Strontiums steigert, ebenso Ammoniumsalze diejenige der phosphorsauren Erden oder sonstigen schwerlöslichen Bodenbestandtheile, so liegt es nahe, diese Wirkung herzuleiten von einer Umsetzung der Bestandtheile beiderlei Verbindungen, also durch die Annahme, daß z. B. Kochsalz in wässeriger Lösung und schwefelsaures Strontium sich umsetzen zu Chlorstrontium und schwefelsaurem Natrium; mischen wir aber die nur mäßig verdünnten Lösungen dieser beiden Salze mit einander, so entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Strontium und aus dem Filtrate erhalten wir durch Verdunstung Kochsalz; bei näherer Prüfung finden wir, daß, wenn auch beide Salze genau zu gleichen Molekülen mit einander gemischt waren, nur ein Theil der Schwefelsäure des schwefelsauren Natriums an Strontium getreten ist und dem entsprechend nur ein Theil des Chlors in dem Chlorstrontium sich mit dem Natrium des schwefelsauren Natriums zu Kochsalz verbunden hat. Die Bedingungen, nach denen sich Umsetzungen der eben genannten Art vollziehen,

sind im Ganzen noch zu wenig untersucht, als daß sich bestimmte Gesetze darüber aufstellen ließen; es ist aber nicht zu leugnen, daß derartige Untersuchungen auf die Agriculturchemie in mancher Weise fördernd einwirken würden.

Gleichwie die schwerlöslichen Bodenbestandtheile durch Stoffe, welche ihr Löslichwerden vermitteln, in eine von den Pflanzen leicht aufnehmbare Form gebracht werden, so wirken auf die dem organischen Leben vorzugsweise dienenden Salze, nämlich Kali-, Ammoniak- und phosphorsaure Verbindungen, andere Stoffe in entgegengesetztem Sinne, versetzen dieselben nämlich durch das mechanische Band der Adhäsion in den gebundenen Zustand, wodurch sie trotz ihrer Löslichkeit vor der Auswaschung durch die Bodenfeuchtigkeit bewahrt und in dem Erdgemisch erhalten werden, aus welchem die Pflanzen ihre Nahrung entnehmen. Einer gleichen Beziehung dürfen wir es beimessen, daß dieselben Salze vermöge der relativ größern mechanischen Adhäsion, welche die aufsaugenden Organe der Pflanzen gegen sie ausüben, jenem gebundenen Zustande entzogen und in die Zellsäfte übergeführt werden, wo sie sich an dem organisch-chemischen Processe activ betheiligen; und aus einer Zellregion in die andere bis zuletzt in die Fructificationsorgane übergehend, genießen sie fortgesetzt den Vorzug, mit den festen Gewebstheilen der Zellen in innigerer Verbindung zu bleiben. Daß im Thierkörper das Verhältniß ein ähnliches sei, erkennen wir u. a. an der Vergleichung der Aschenbestandtheile der Blutkörperchen mit denen des Blutserums: in 1000 Gewichtstheilen menschlichen Blutes kommen auf die Blutkörperchen durchschnittlich 1,5 Chlorkalium, kein Chlornatrium, 0,066 schwefelsaures Kalium, 1,0 phosphorsaures Kalium, 0,33 phosphorsaures Natrium; dagegen auf das Plasma 0,2 Chlorkalium, 2,7 Chlornatrium, 0,137 schwefelsaures Kalium, kein phosphorsaures Kalium, 0,2 phosphorsaures Natrium.

Unter den für das organische Leben wichtigen allgemeinen Eigenschaften der Salze ist hier noch auf die durch sie bedingte Modificirung der Capillaritäts- und Diffusionsverhältnisse der organischen Flüssigkeiten hinzuweisen, deren ausführlicheres Studium zweifelsohne zu manchen wichtigen Aufschlüssen führen dürfte.

Die Gruppe der Alkalimetalle.

§. 196. Unter Alkalien versteht man diejenigen Metalloxyde (Hydroxyde), welche sowohl für sich, wie in schwächerem Grade als kohlensaure Verbindungen, sich durch einen nach ihnen benannten Complex von Eigenschaften auszeichnen. Ihre an und für sich hervorragende Affinität zu Säuren erscheint für die Reactionen auf nassem Wege durch ihre Löslichkeit in Wasser in solchem Grade gesteigert, daß sie den größten chemischen Gegensatz gegen jene in allen wesentlichen Beziehungen repräsentiren. Die Wirkung auf die beiden zur Wahrnehmung chemischer Verhältnisse dienenden Sinne, Geschmack und Geruch, ist eine specifische;

wir sprechen von alkalischem Geschmack, ebenso von dem durch den Dampf oder Staub jener Körper verursachten alkalischen Geruch. Zu den bezeichnenden Eigenthümlichkeiten gehört ferner das Verhalten gegen verschiedene organische Körper: sie wirken lösend auf Albuminate und verwandte Stoffe, z. B. die Epidermis, welche von wässerigen Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur erweicht und gelöst, daher schlüpfrig gemacht wird; Fette werden durch Alkalien verseift; die gewöhnlichen blauen Blüthenfarben werden durch sie grün, gelbe Pflanzenfarben roth oder rothbraun, rothe purpurn, gelbe roth gefärbt, und die meisten dieser Farbenwandlungen durch Säuren wieder aufgehoben; in besonderem Grade empfindlich ist die Reaction gegen Lackmusfarbstoff, welcher durch Alkalien gebläuet, und gegen Curcumafarbstoff, welcher gebräunt wird.

Die in diese Gruppe gehörenden Metalle sind sämmtlich einwerthig. Außer den beiden bekanntesten Elementen Kalium und Natrium gehören hierher noch Rubidium, Cäsium und Lithium. Die Verbindungen des zusammengesetzten Ammoniums schließen sich in allen ihren Eigenschaften so eng an die Alkaliverbindungen an, daß sie mit diesen zusammen besprochen werden müssen.

Das Kalium.

Zeichen: K, Atomgewicht = 39,137.

§. 197. In den Eigenschaften des Kaliums, besonders seiner großen Affinität zum Sauerstoff, vermöge deren es schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser lebhaft zersetzt, liegt es begründet, daß von einem Vorkommen des regulinischen Metalls in der Natur nicht die Rede sein kann. Um so universeller sind Kaliumverbindungen über die ganze Erdoberfläche verbreitet: kieselsaures Kalium gehört zu den Bestandtheilen der an der Zusammensetzung der ältern Gebirgsarten und der vulkanischen Eruptionsmassen betheiligten Mineralien. Von diesen Mineralien den Kaligehalt aller späteren Erdbildungen herleitend, verfolgen wir ihn in die Erdgemische und Gewässer, welche den Gewächsen als Standort und als Vorrathskammer für die zu ihrer Ernährung wichtigen Mineralstoffe, also auch namentlich das Kali dienen. Als Beispiele jenes ursprünglichen kalihaltigen Gebirgsmaterials genüge es, an die Granite, Syenite, Gneiße, Grünsteine, Porphyre, Melaphyre, Trachyte, Basalte und Laven zu erinnern. Der wegen seines Kaligehaltes besonders in Betracht kommende Bestandtheil in dem Gemenge von Mineralien, woraus diese Gebirge zusammengesetzt sind, ist der Feldspath, und unter den verschiedenen Feldspatharten wiederum hervorragend die häufigere mit dem Namen Orthoklas unterschiedene Varietät. Da dieses Mineral und der seinen Kaligehalt aufschließende Zersetzungsproceß bei der Thonerde unter den Silicaten derselben ausführlicher abgehandelt werden wird, so ist dort das Nähere darüber nachzulesen. Der Kaligehalt des normalen Orthoklas-Feldspaths beträgt 16,7 Procent. Unter den kalihaltigen

Mineralgemengtheilen jener Gebirgsarten prävalirt nächst dem Feldspath der Glimmer, durchschnittlich 8 bis 10 Procent Kali enthaltend. Die Granite ꝛc. und die Eruptionsgesteine lassen sich nach ihrem Kieselsäuregehalte in kieselreiche und kieselärmere theilen; jene sind zugleich durch größeren, durchschnittlich auf 5 bis 6 Procent zu veranschlagenden Kaligehalt ausgezeichnet, während bei den andern, wozu die Diorite, Melaphyre, Basalte und augitische Laven gehören, der durchschnittliche Kaligehalt nur halb soviel beträgt, und dagegen die alkalischen Erden vorherrschen. Daß durch den chemischen und mechanischen Zersetzungsproceß der Gebirgsarten das Kali aus dem Feldspath lösliche Verbindungsform annimmt, spricht sich in dem auf durchschnittlich weniger als 2 Procent verminderten Kaligehalte der zurückbleibenden (thonigen) Verwitterungsprodukte aus; der in Lösung übergegangene Theil des Kalis hat, durch Wasser fortgeführt, an den sedimentären Bildungen Theil genommen, und ist auf diese Weise zu einem allverbreiteten Gemeingut der ganzen Erdoberfläche geworden. Die Ackererden enthalten das Kali theils in bereits aufgeschlossener löslicher Form, theils noch unaufgeschlossen in den Feldspathkörnern, Glimmerblättchen ꝛc., welche zu den sandigen Gemengtheilen des Bodens zählen, und durch langsam fortgesetzte Verwitterung für das durch Auswaschung und durch die Vegetation dem Boden entzogene Kali mehr oder minder Ersatz leisten können. In den gewöhnlichen Bodenarten beträgt die Menge des durch Wasser ausziehbaren Kalis 0,001 bis 0,009, ferner der durch verdünnte Salzsäure ausziehbare Theil des Kalis 0,1 bis 0,5 Procent vom Gewicht der Erde, der in verdünnter Salzsäure unlösliche Theil 0,2 bis 3,5 Procent. Die Eigenschaft des Bodens, die Löslichkeit der Kalisalze durch Absorption zu vermindern, wird beim Thon näher besprochen werden. Unter den in landwirthschaftlicher Beziehung, nämlich wegen reichlichen Gehaltes an löslichen Kaliumverbindungen als Düngungsmaterial wichtig gewordenen Mineralien sind gewisse Salzgemische zu nennen, welche in Verbindung mit Steinsalzlagern vorkommen, besonders das bei Staßfurt, über dem Steinsalz im Uebergange von den gyps- und anhydritreichen Lettenschichten, der ökonomischen und technischen Verwendung erschlossene sogenannte Abraumsalz; dasselbe ist gleichwie überhaupt so auch besonders in dem Kaligehalte von sehr verschiedener den Handelswerth bedingender Zusammensetzung: in 100 Gewichtstheilen desselben variirt die Menge der Kalisalze (Chlorkalium und schwefelsaures Kalium) von 1 bis 25, darf aber wohl im großen Durchschnitt nicht über 1 bis 3 Procent angenommen werden. Das sonstige Vorkommen größerer Mengen von löslichen Kalisalzen in festen Gebilden der Mineralwelt ist hauptsächlich durch den Alaun und den Salpeter repräsentirt. — Unter den natürlichen Gewässern ist in Betreff des Gehaltes an Kaliumverbindungen zunächst des Meerwassers zu gedenken: auf 100 Gewichtstheile Chlornatrium in demselben dürfte im Durchschnitt etwas über 1,25 Chlorkalium angenommen werden, sofern die vielerlei über das Wasser verschiedener Meeresabtheilungen vorliegenden Analysen gerade nach dieser Seite hin volles Vertrauen verdienen; es berechnet sich hiernach für das

Wasser des großen Oceans der Gehalt an Chlorkalium zu 0,0348 Proc. Im Wasser des todten Meeres hat man 1 bis gegen 3 Proc. Chlorkalium gefunden, in dem des kaspischen Meeres 0,065 Proc. Chlorkalium bei 0,896 Chlornatrium. Auch in allen sool- und salzreichen Mineralwässern sind neben vorwaltenden Natriumverbindungen in mannigfaltig wechselndem Verhältniß Kaliumverbindungen vorhanden. Bei den meisten dieser Wässer prävalirt das Natrium bedeutend über Kalium; es kommt aber und zwar nicht selten, namentlich bei gewöhnlichen salzarmen Quellwässern das Umgekehrte vor. Schulze fand im Liter Quellwasser aus Diluvialboden zwischen 0,002 bis 0,02 Procent Kalisalze. Der Kaligehalt des Wassers der süßen Landseeen, der Bäche und Flüsse darf im großen Durchschnitt zu höchstens 0,001 bis 0,005 Procent angenommen, und hiernach der Antheil bemessen werden, den dieses Kali an den düngenden Wirkungen solcher Wässer bei der Wiesenberieselung und bei Ueberstauungen hat.

§. 198. Das Vorkommen von Kaliumverbindungen in der organischen Welt ist ebenso constant und allgemein wie dasjenige der Phosphorsäure; sie gehören unzweifelhaft zu den wesentlichen Bestandtheilen jedes lebenden Organismus und jedes Elementarorganes in demselben. Alle in dieser Beziehung angestellten Versuche zeigen, daß, wenn den unter sonst günstigen Lebensbedingungen wachsenden Pflanzen Kaliumverbindungen entweder ganz entzogen oder in unzureichender Menge dargeboten werden, dieselben dadurch in lebensunfähigen oder mindestens krankhaften Zustand versetzt werden, daß aber normale Ernährungs- und Wachsthumsverhältnisse eintreten, sobald jenem Mangel Abhülfe geleistet wird. Weitere Bestätigung finden die aus solchen Beobachtungen gezogenen Folgerungen in der Zusammensetzung der Pflanzenaschen und besonders in dem auffallenden Grade von Unabhängigkeit des Kaligehaltes der Gewächse von der relativen Menge des Kalis zum Natron in dem Standorte. Die Pottasche, welche den löslichen Theil der Asche, also fast sämmtliche Kali- und Natronverbindungen der eingeäscherten Gewächse repräsentirt, enthält von allerlei Pflanzen und Pflanzentheilen herrührend gegen 90 Procent und darüber Kaliumsalze, daneben meist nur unter 5 Proc. und nicht selten kaum Spuren von Natriumverbindungen, während unter den löslichen Bestandtheilen des Standortes der Gewächse das Verhältniß der beiderlei Alkalien zu einander ein sehr variables ist. Die zahlreichen das Verhältniß der Aschenbestandtheile der Pflanzen zu der Zusammensetzung des Bodens nachweisenden Analysen sind ebenso viele Bestätigungen für das Vermögen und die Neigung der Gewächse, aus den ihnen zur Aufnahme dargebotenen Stoffgemischen sich das Kali anzueignen. Am meisten tritt dies bei den See- und Seestrandspflanzen hervor: sie enthalten eine nach Maßgabe der Zusammensetzung des Seewassers große Menge von Kaliumsalzen, weshalb auch der lösliche Theil ihrer Aschen, welcher an den spanischen, französischen, schottischen und irischen Küsten zu Soda verarbeitet wird, schon seit langer Zeit weniger wegen seines Gehaltes an Natriumsalzen, als wegen der reichlich darin enthaltenen Kaliumverbindungen und Jod technische Verwerthung findet.

Am meisten tritt von den Alkalien in den Fructificationsorganen der Pflanzen, besonders im Samen, das Kali hervor: die Asche dieser Organe enthält selten unter 30 Procent Kali und daneben entweder nur Bruchtheile eines Procents Natron oder kaum nachweisbare Spuren desselben. Da die Kenntniß von der Menge des Kalis in den verschiedenen Gewächsen von großer agronomischer Wichtigkeit ist — es beurtheilt sich ja darnach der Anspruch, den sie bei der Cultur an den Boden und Dünger machen, und der durch den Kaligehalt bedingte Werth der letzteren, überhaupt das auf das Kali bezügliche statische Verhältniß der Pflanzenproduktion im weitesten Umfange; bei den wildwachsenden Pflanzen die auf den Kaligehalt bezügliche Bodenbeschaffenheit ꝛc. —, so geben wir nachstehend eine Uebersicht der in 100 Gewichtstheilen trockener Pflanzensubstanz enthaltenen Kalimengen, in abgerundeten durchschnittliche Gültigkeit beanspruchenden Zahlen ausgedrückt, nach denen sich, soweit sie auf die Culturgewächse Bezug haben, zugleich das Kaliquantum leicht berechnen läßt, welches in dem Ernteertrage von einer bestimmten Bodenfläche enthalten ist:

Name der Pflanze resp. des Pflanzentheils	Aschenprocente	Procentgehalt der Asche an K_2O	Menge von K_2O in 100 Th. der trocknen Pflanzensubst.
1. Ganze Pflanzen in der Blüthe.			
Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Mais	7	30	2,1
Verschiedene Wiesengräser	5 bis 10	25 bis 30	1,25 bis 3,0
" sonstige Wiesenpflanzen	4 " 12	25 " 30	1 " 3,6
" Kleearten, Wicken, Erbsen, Bohnen	5 " 10	25 " 35	1,25 " 3,5
Kartoffeln	12 " 15	30 " 35	3,6 " 5,25
Raps, Kohl	6 " 10	20 " 30	1,2 " 3,0
Spörgel	10	35	3,5
Hopfen	10	20	2,0
Buchweizen	6	25	1,5
Rübenartige Pflanzen	9 " 15	25 " 30	2,25 " 4,5
Verschiedene Ackerunkräuter, " Gemüsepflanzen	5 " 15	25 " 35	1,25 " 5,25
Flachs, Hanf	4 " 6	15 " 30	0,6 " 1,8
2. Samen.			
Weizen	1,75 " 2	30 " 35	0,5 " 0,7
Roggen	2	30 " 35	0,6 " 0,7

Name der Pflanze resp. des Pflanzentheils	Aschenprocente	Procentgehalt der Asche an K_2O	Menge von K_2O in 100 Th. der trocknen Pflanzensubst.
Gerste, nackt	1,8	35	0,63
= mit den Spelzen . . .	2,5	25	0,625
Hafer, nackt	2	33	0,66
= mit den Spelzen . . .	3,5	15 bis 20	0,525 bis 0,7
Mais	1,5 bis 1,75	35	0,525 = 0,6
Hirse	3,5	10 = 15	0,35 = 0,525
Buchweizen	2	25 = 30	0,5 = 0,6
Erbsen	3	40 = 45	1,2 = 1,35
Linsen	2 = 3	35 = 40	0,7 = 1,2
Bohnen	3,5	40 = 45	1,4 = 1,6
Wicken	2,5	40	1,2
Flachs	4,5	30	1,35
Hanf	5 = 5,5	25	1,25 = 1,38
Senf	4 = 4,5	20 = 25	0,8 = 1,125
Leindotter	4 = 4,5	20	0,8 = 0,9
Mohn	5 = 7	20	1,0 = 1,4
Eicheln	3 = 4	60	1,8 = 2,4
Bucheckern	4 = 5	30	1,2 = 1,5
Tannensamen	4,5	30	1,35
Kiefernsamen	5	25	1,25
3. Stroh.			
Weizen	4,5 = 5	10 = 20	0,45 = 1,0
Roggen	3,5 = 4,5	15 = 20	0,525 = 0,9
Gerste	5 = 6	20 = 25	1,0 = 1,5
Hafer	5 = 8,5	20 = 25	1,0 = 2,125
Mais	3 = 6	20 = 30	0,6 = 1,8
Buchweizen	4,5	20 = 30	0,9 = 1,35
Erbsen	3,5 = 7,5	25 = 35	0,875 = 2,625
Bohnen	3,5 = 5,5	25 = 30	0,875 = 1,65
Wicken	5 = 7	25 = 30	1,25 = 2,1
Flachs	4 = 5,5	35 = 40	1,4 = 2,2
Hanf	3,5 = 4,5	10 = 20	0,35 = 0,9
4. Blätter.			
Tabak	18 = 27	30	5,4 = 8,1
Runkelrüben	13 = 21	30 = 35	3,9 = 7,33
Turnips	9 = 12	15 = 25	1,35 = 3,0
Kartoffeln	12 = 15	15 = 25	1,8 = 3,75
Weißkohl	12	20 = 40	2,4 = 4,8
Möhren	15 = 22	10 = 20	1,5 = 4,4
Spinat	20	15 = 30	3,0 = 6,0
Hanf	15 = 22	15 = 25	2,25 = 5,5
Hopfen	12 = 15	15 = 20	1,8 = 3,0
Lattich-Salat	20 = 25	15 = 25	3,0 = 6,25
Gräser	10 = 12	20 = 35	2,0 = 4,2
Baumlaub im Frühjahr . . .	5 = 12	45 = 50	2,25 = 6,0
= = Herbste	10 = 15	10 = 25	1,0 = 3,75

Name der Pflanze resp. des Pflanzentheils	Aschenprocente	Procentgehalt der Asche an K_2O	Menge von K_2O in 100 Th. der trocknen Pflanzensubst.
5. Wurzeln, Knollen, Stolonen und Zwiebeln.			
Kartoffeln	3,5 bis 5	50 bis 65	1,75 bis 3,25
Runkelrüben	5 = 10	35 = 50	1,85 = 5,0
Turnips	6 = 8	40 = 60	2,4 = 4,8
Topinamburs	4 = 6	45 = 50	1,8 = 3,0
Möhren	8 = 12	20 = 35	1,6 = 4,2
Spargel	6 = 7	25 = 50	1,5 = 3,5
Kleewurzeln	4 = 12	30 = 50	1,2 = 6,0
Krappwurzeln	8	25 = 30	2,0 = 2,4
Stolonen von Huflattich . . .	3	50	1,5
Zwiebeln (Allium Cepa) . . .	5 = 6	40 = 45	2,0 = 2,7
6. Hölzer.			
Eiche, Kernholz	0,2 = 0,25	8 = 13	0,016 = 0,0325
= mit Splint	0,4 = 0,5	8 = 13	0,016 = 0,0325
= Zweige	2,0 = 2,25	10 = 20	0,02 = 0,045
Rothbuche	0,35 = 0,4	10 = 20	0,035 = 0,08
Weißbuche	0,3 = 0,5	10 = 15	0,03 = 0,075
Erle	0,3 = 0,5	10 = 15	0,03 = 0,075
Esche	0,3 = 0,5	10 = 15	0,03 = 0,075
Tanne	0,3 = 0,35	10 = 15	0,03 = 0,075
Fichte	0,3 = 0,35	10 = 15	0,03 = 0,075
= Zweige	1,5	15 = 20	0,225 = 0,30
Kiefer	0,143 = 0,19	8 = 12	0,0114 = 0,0228
Lärche	0,3 = 0,35	10 = 15	0,03 = 0,0525
Weinrebe	2,5 = 2,9	30 = 40	0,70 = 1,16
7. Rinden, desgl. einzelne Blüthen- und Fruchttheile.			
Rinden verschiedener Bäume . .	5 = 10	2,0 = 16,0	0,1 = 1,6
Rinden junger Triebe im Frühjahr	8 = 9	40 = 55	3,2 = 4,95
Rinden junger Triebe im Herbste	6 = 7	10 = 25	0,6 = 1,75
Blüthenstengel der Roßkastanie .	11,36	45 = 50	5,1 = 5,68
Kelchtheile	6,65	45 = 50	2,99 = 3,325
Staubfäden	6,56	45 = 50	2,95 = 3,28
Blumenblätter	6,10	45 = 50	2,75 = 3,05
Unreife Früchte	4,39	45 = 50	1,97 = 2,195
Weibliche Hopfenblüthen . . .	6,5	31,7	2,06
Leinsamenhüllen	7,37	25,8	1,9
Perikarpium von Erbsen . . .	6,76	25 = 30	1,69
= = Bohnen . . .	7,91	25 = 30	1,98 = 2,37
Embryo von Roggen / = = Weizen . . .	5,5 = 6	43 = 48	2,36 = 2,88
8. Algen und Pilze.			
Meeres-Algen (Fucus etc.) . .	10 = 50	4 = 22	0,4 = 11,0
Bierhefe	7 = 8	30 = 40	2,1 = 3,2

Sehr belehrend über die besondere Beziehung des Kalis zu den organisch-chemischen Processen in der lebenden Pflanze sind die an einzelnen Gewächsen angestellten Beobachtungen, welche sich auf die Vertheilung der Elementarbestandtheile sowohl der verbrennlichen wie der aschegebenden Substanz auf alle einzelnen Organe, und zwar von der ersten Entwickelung der Pflanze an bis zu vollendeter Vegetation beziehen. Von den zahlreichen werthvollen Beobachtungen dieser Art sind verschiedene in den „landwirthschaftlichen Versuchsstationen" veröffentlicht. Ganz besonders ist aber die Arbeit von Nobbe „Ueber die organische Leistung des Kaliums in der Pflanze" geeignet, unsere Kenntniß über das Verhältniß des Kalis zur Vegetation zu bereichern. Nach allen diesen Versuchen haben wir das Kali als einen Stoff zu erkennen, welcher in den Pflanzen überall da und unter solchen Umständen vorwiegend auftritt, wo der Stoffwechsel am lebhaftesten stattfindet, oder wo Materialien zu einem solchen aufgespeichert werden. Es stellt sich daher das Kali als ein unentbehrliches Pflanzennahrungsmittel heraus; nach den Versuchen von Nobbe ist dabei zu beachten, daß die Verbindungsform, in welcher dasselbe den Pflanzen dargeboten wird, von wesentlichem Einfluß auf die Vegetation ist, und daß die geeignetste Form Chlorkalium ist. — Aus der nähern Kenntniß von dem Kalibedürfniß der Culturgewächse leitet sich von selbst die Werthschätzung des Kalis bei allen auf Pflanzenernährung, Bodenreichthum, Bodencultur und Düngung bezüglichen einzelnen Fragen her.

Der thierische Organismus entnimmt das zu seiner Ernährung und Erhaltung nöthige Kali aus der Nahrung, welche, sei sie nun vegetabilischen oder animalischen Ursprungs, neben der den Hauptheil ihrer trockenen Masse ausmachenden organischen Substanz stets ausreichende Mengen von Kaliumverbindungen enthält, also nach dieser Seite keiner Ergänzung bedarf, wie sie bei den Pflanzenfressern in Bezug auf Natriumverbindungen durch eine Zugabe von Kochsalz nöthig ist. Die näheren Beziehungen der Kaliumverbindungen zu den zoochemischen Processen kennen wir nicht, wir können ihre Bedeutung nur errathen aus einem gewissen typischen Verhältniß ihres Vorkommens in den einzelnen Organen des Thierkörpers, besonders aus dem Unterschiede ihrer Menge gegenüber den Natriumverbindungen in den Blutkörperchen verglichen mit dem Blutserum, im Eidotter zum Eiweiß, in der Fleischflüssigkeit, in Drüsensäften ꝛc. In 100 Gewichtstheilen der 0,75 bis 1,5 Procent betragenden unorganischen Bestandtheile des Blutes ist ungefähr die Hälfte Chlornatrium, außerdem im Blute der Pflanzenfresser 10 bis 30 Theile hauptsächlich an Phosphorsäure und Kohlensäure gebundenes Natron und 5,5 bis 10 Kali, im Blute der Carnivoren 2 bis 6 Theile an Säuren gebundenes Natron und 15 bis 20 Kali, im Blute der Omnivoren 2 bis 7,5 Natron und 11 bis 22,5 Kali. Die ungleiche Vertheilung der Kaliumverbindungen und Natriumverbindungen in den Blutkörperchen gegen den flüssigen Theil des Blutes ist sehr bedeutend: sie beträgt dort das Zehnfache von derjenigen des Plasma's. Auffallend ist ferner das Prävaliren des Kalis über das Natron in der Milch.

Diese enthält 0,5 bis 0,75 Procent unorganische Bestandtheile, welche sich in ihrer Zusammensetzung weit mehr derjenigen der Blutkörperchen als des Blutserums nähern; in 100 Gewichtstheilen der Milchasche fand man auf 6—8 Natrium 15 bis 25 Kalium. In der Galle dagegen überwiegen die Natriumverbindungen: 100 Gewichtstheile Galle enthalten ungefähr 0,65 unorganische Substanz (4,64 Procent der eingetrockneten Galle) und in 100 Theilen Gallenasche fand man 27,7 Chlornatrium, 4,8 Kali, 76,73 Natron. Die trockene Substanz des Fleisches enthält durchschnittlich 4 Procent unorganische Substanz; in 100 Theilen Fleischasche sind 45 bis 50 Theile Kali und nur 2 bis 4,5 Natron enthalten. Auch im Gehirn, dessen trockene Substanz ungefähr 4,5 Procent unorganische Bestandtheile enthält, prävalirt unter diesen das Kali über das Natron so, daß auf 33 Theile Kali nur 5 Theile Natron kommen. In den 4 bis 4,5 Procent unorganischen Bestandtheilen der trocknen Substanz der Leber kommen auf 25 bis 35 Theile Kali 11,5 bis 14,5 Natron. Die unorganische Substanz der Fäces und des Harns ist schon von der Zusammensetzung der Nahrung wesentlich beeinflußt; es zeigt sich aber auch hier ein gewisses typisches Verhältniß in der Vertheilung der Alkalisalze: in 100 Theilen Asche menschlichen Harns fand man 67,26 Chlornatrium, 1,33 an Säuren gebundenes Natron, 23,64 Kali, dagegen in 100 Theilen Asche von den Fäces derselben Person 4,33 Chlornatrium, 5,07 Natron und 6,1 Kali.

§. 199. Die Darstellung des Kaliummetalls. Das Kalium wurde zuerst von H. Davy durch Zersetzung des Hydroxyds mittelst eines starken galvanischen Stromes dargestellt. Diese Methode eignet sich aber nicht für die Darstellung in größerem Maßstabe, man bedient sich am zweckmäßigsten des kohlensauren Kaliums und der bei Weißglühhitze hoch gesteigerten Affinität des Sauerstoffs zu Kohle. Als Material benutzt man ein inniges Gemenge von wasserfreiem kohlensaurem Kalium mit Kohle, welches man durch Glühen von Weinstein in einem bedeckten Tiegel (bei Luftabschluß) erhält. Das kohlensaure Kalium wird in der Glühhitze durch Kohle so zersetzt, daß die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt wird, während das Kalium bei der zu diesem Processe nothwendigen Temperatur dampfförmig entweicht und unter Steinöl verdichtet wird. Außer dem Kalium sammelt sich in der Vorlage eine schwarze, hauptsächlich aus Kohlenoxydkalium bestehende Masse an, welche sehr zu Explosionen geeignet ist. Das erhaltene Metall wird durch Rectification aus einer eisernen Flasche mit steinölhaltender Vorlage gereinigt.

Eigenschaften des Kaliums. Es ist ein bei 0° sprödes, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweiches Metall, welches bei 62,5° schmilzt. In schwacher Rothglühhitze ist es dampfförmig; der Dampf ist smaragdgrün gefärbt. Auf frischer Schnittfläche zeigt es schönen Metallglanz mit weißer, schwach ins Bläuliche ziehender Farbe. In dem guten Wärme- und Elektricitätsleitungsvermögen schließt es sich den andern Metallen an. Sein spec. Gewicht ist bei 15° = 0,865, die specifische Wärme = 0,16. — Das Kalium überzieht sich an der Luft unter

Phosphorescenzerscheinung schnell mit einer Oxydhaut, wobei kleinste Mengen atmosphärischer Feuchtigkeit den Oxydationsproceß disponiren, denn in absolut trockner Luft erhält sich die frische Schnittfläche bei gewöhnlicher Temperatur blank. Um es vor Oxydation geschützt zu erhalten, bewahrt man es unter Steinöl, einer sauerstofffreien (nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden) Flüssigkeit, oder in zugeschmolzenen Glasröhren auf. An der Luft erhitzt entzündet es sich und brennt mit violetter Flamme. Wasser wird von Kalium mit größter Lebhaftigkeit zersetzt; eine auf Wasser geworfene Kaliumkugel entzündet sich sogleich, und mit violetter Flamme auf dem Wasser rotirend verschwindet sie allmälig, indem das gebildete Kaliumhydroxyd sich in dem Wasser löst; das zuletzt zurückbleibende glühende Kalikügelchen giebt gewöhnlich, wenn es bis zum Benetztwerden abgekühlt ist, Veranlassung zu einer Detonation, welche durch die dabei umhergeschleuderten Kalistückchen dem Auge gefährlich werden kann. Ebenso wie dem Wasser entzieht das Kalium auch vielen andern Oxyden den Sauerstoff, besonders in der Glühhitze, so z. B. der Kohlensäure, Kieselsäure, Borsäure ꝛc. Da das wohlfeilere Natrium hierin dem Kalium nahe steht, so giebt man ihm in den meisten Fällen, wo es sich zur Geltendmachung kräftiger Reductionswirkungen handelt, z. B. zur Darstellung von Aluminium und zu Versuchen über das Verhalten organischer Stoffe unter solchen Einflüssen, den Vorzug. In ähnlicher Weise entzieht das Kalium andern Verbindungen Chlor, Fluor ꝛc.

Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und Hydroxyl.

§. 200. Wenn auch mindestens zwei Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff bekannt sind, ein Oxyd und ein Superoxyd, so wird unser Interesse doch weit mehr von der Hydroxydverbindung in Anspruch genommen. Das Kaliumoxyd (Kali), K_2O, wird dargestellt durch Erhitzen von Kalium mit Kaliumhydroxyd, und stellt eine weiße Masse dar, welche bei Rothglühhitze schmilzt und in noch höherer Temperatur sich verflüchtigt. Es zieht begierig Wasser an und verbindet sich mit diesem unter starker Reaction zu Hydroxyd. Das Kaliumsuperoxyd, K_2O_4, entsteht bei gelindem Erhitzen von Kalium in trocknem Sauerstoffgas; es ist ein pomeranzengelbes Pulver; mit Wasser giebt es Hydroxyd und Sauerstoff.

Kaliumhydroxyd (Kalihydrat, Aetzkali) KOH. Die Darstellung desselben beruht darauf, daß man auf die Lösungen gewisser Kalisalze stärkere Basen einwirken läßt, durch welche unter den obwaltenden Umständen die Säure gebunden und in eine unlösliche Verbindung umgewandelt wird, von welcher die Aetzlauge, d. i. die wässerige Lösung des freigewordenen Hydroxyds, klar abgenommen, eingedampft und bis zur Austreibung des überschüssigen Wassers erhitzt wird. Besonders eignen sich hierzu das kohlensaure Salz, welches durch Kalk, und das schwefelsaure Salz, welches durch Baryt zersetzt wird. Außerdem läßt

sich salpetersaures Kalium durch Glühen mit metallischem Kupfer, oder mit Eisenoxyd zusammengeschmolzen in einer Wasserstoffatmosphäre so zersetzen, daß Kaliumoxyd mit dem Eisenoxyd resp. dem gebildeten Kupferoxyd gemengt zurückbleibt und mit Wasser ausgezogen eine Aetzkali-Lauge giebt. — Bei weitem am häufigsten geschieht die Darstellung des Aetzkalis aus kohlensaurem Kalium und Kalk. Die Reinheit des Produkts hängt von derjenigen der Materialien ab. Da diese, namentlich ein vollkommen reines kohlensaures Kalium schwer zu erzielen sind, während schwefelsaures Kalium sich leicht rein erhalten läßt, so wendet man gewöhnlich das letztere an, um ein möglichst reines Aetzkali zu erhalten. Zu den meisten Verwendungszwecken genügt ein nur annähernd reines Produkt, und ist daher kohlensaures Kalium das in der Regel benutzte Material. Den zur Zersetzung desselben bestimmten Kalk verschafft man sich durch Brennen eines möglichst reinen Kalksteins.

Bereitung des Aetzkalis aus kohlensaurem Kalium. Bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Wasser, nämlich mindestens 10 bis 12 Theilen auf 1 Theil Salz, wird dem kohlensauren Kalium durch Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) alle Kohlensäure entzogen, während umgekehrt eine concentrirte Lösung von Aetzkali dem kohlensauren Calcium Kohlensäure entzieht. Man löst das auf Aetzkali zu verarbeitende kohlensaure Kalium in 10 bis 12 Theilen Wasser, bringt diese Lösung in einem blanken eisernen Kessel zum Sieden, und setzt nach und nach die nöthige Menge Kalk zu, welcher zuvor mit Wasser zu einem zarten nicht zu consistenten Brei gelöscht war; vor dem jedesmaligen Zusatz einer neuen Portion Kalkbrei wartet man einige Minuten, bis durch das Sieden das entstandene kohlensaure Calcium aus der zuerst flockigen amorphen Form in die körnige krystallinische übergegangen ist; mit dem Zusatz von Kalk hört man auf und sieht den Proceß als beendet an, wenn eine Probe der klaren Flüssigkeit in Kalkwasser getröpfelt keinen Niederschlag mehr giebt. Es wird sodann unter möglichster Abhaltung der Luft, deren Kohlensäuregehalt zu scheuen ist, das Sieden noch einige Zeit fortgesetzt, der Kessel mit einem gut schließenden blanken eisernen Deckel bedeckt, und nach etwa 12 Stunden, wenn das kohlensaure Calcium sich vollständig abgesetzt hat, die klare Lauge durch einen Glasheber in Flaschen zur vorläufigen Aufbewahrung abgezapft. Der Bodensatz im Kessel wird zur Ausbeutung der vom kohlensauren Calcium noch eingeschlossenen Lauge mit etwas neuzugesetztem Wasser wieder aufgekocht, und nach der Sedimentirung eine schwächere Lauge abgenommen. Die Menge des Kalkes berechnet sich einfach nach der Gleichung: $CO_3K_2 + Ca(OH)^2 = CO_3Ca + 2KOH$. Es sind also auf 100 Gewichtstheile kohlensaures Kalium 50 Theile Kalk mehr als ausreichend. Je mehr Ueberschuß an Kalk zugesetzt war, um so voluminöser wird der Bodensatz, schließt also um so mehr Lauge ein. Ebenso wie bei der Bereitung der Kalilauge, ist auch bei ihrer Aufbewahrung und nachherigen weiteren Verarbeitung der Zutritt der Luft abzuhalten, damit sie keine Kohlensäure aufnehme; auch sind organische und sonstige Stoffe fern zu halten, wodurch sie verunreinigt werden könnte; von den organischen Stoffen,

welche etwa als Filtrirmaterialien dienen sollen, ist nur reines gebleichtes Leinen- oder Baumwollengewebe zu gebrauchen, und auch dieses darf nicht mit zu concentrirter, namentlich heißer Lauge in Berührung kommen, da es davon gallertartig aufquillt. Wolle und Seide lösen sich in der Lauge, aus Holz und rohem Leinen zieht sie Farbstoffe, Lignin ꝛc. aus. Die Glasflaschen, worin Aetzlauge aufbewahrt wird, werden entweder durch Glasstöpsel verschlossen, welche ebenso wie die matte Fläche des Flaschenhalses mit Paraffin eingerieben sind, oder man gebraucht Stöpsel aus Paraffin, oder mit letzterem getränkte (darin gesottene) Korkpfropfen. Während der Aufbewahrung der Lauge, wenn öfter von dem Gehalte einer Flasche etwas gebraucht wird, kommt hinreichend Kohlensäure aus der Luft hinzu, um den darin von der Bereitung her gelöst gebliebenen Kalk als kohlensaures Calcium zu fällen. — Zu manchen Verwendungen ist die Lauge in der von ihrer ursprünglichen Bereitung herrührenden Concentration zu gebrauchen. Die weitere Concentration geschieht durch lebhaftes Kochen in einem blanken eisernen Kessel, und damit der Zutritt der Luft abgehalten sei, mit aufliegendem eisernen Deckel, in dessen Mitte eine Oeffnung zur Abführung des Wasserdampfes. So lange das spec. Gewicht nicht über 1,16 (einem Gehalte von ungefähr 16 Procent Kalihydrat entsprechend) gestiegen ist, wird das Eisen, namentlich Gußeisen, von der Lauge nicht angegriffen; dies geschieht aber bei größerer Concentration, weshalb, wenn diese erreicht oder wohl gar festes Kalihydrat dargestellt werden soll, Abdampfschalen von chemisch reinem Silber nöthig sind.

Aus heißer concentrirter Kalilauge krystallisirt beim Erkalten sogenanntes krystallisirtes Kali, auch trockenes Kali oder Aetzsalz genannt, d. i. ein Kalihydrat von der Zusammensetzung $KOH + 2H_2O$. Setzt man die Erhitzung der concentrirten Lauge fort, bis bei einer der Glühhitze nahen Temperatur der Inhalt der Schale zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen ist, so erstarrt derselbe beim Erkalten zu einer weißen, etwas durchscheinenden, strahlig krystallinischen Masse; dies ist das Kaliumhydroxyd oder sogenannte geschmolzene Aetzkali von der Zusammensetzung KOH. Während es noch geschmolzen ist, gießt man es aus der Silberschale auf ein kaltes Blech, zerschlägt es unmittelbar nach dem Erstarren und hebt es zur Aufbewahrung in warmen, trockenen und gut schließenden (Kohlensäure und Wasserdampf abhaltenden) Fläschen auf.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen des Aetzkalis waren theils schon in der Lauge enthalten, theils später hinzugekommen. Zu den ersteren gehören Chlorkalium und schwefelsaures Kalium, welche in dem verwendeten kohlensauren Kalium enthalten waren, ferner Kieselsäure und Thonerde theils desselben Ursprungs, theils aus den Verunreinigungen (Thon) des Kalkes hineingekommen; vom eisernen Abdampfkessel kann das Kali eisenoxydhaltig sein, was bei Abwesenheit organischer Substanzen beim Auflösen sich ausscheidet. Etwaiges kohlensaures Kalium, was von unvollkommener Einwirkung des Kalkes, oder später durch Absorption aus der Luft hineinkam, trennt sich beim Schmelzen des

Kalihydrats von diesem; aus dem geschmolzenen Zustande erstarrte Stücke sind daher frei davon, wenn sie vor Luft geschützt aufbewahrt werden.

Ein ganz reines Kaliumhydroxyd stellt man aus schwefelsaurem Kalium dar: zu einer kochenden concentrirten Lösung von Barythydrat schüttet man pulverisirtes schwefelsaures Kalium, bis von letzterem ein kleiner Ueberschuß da ist, erkennbar daran, daß eine Probe der Flüssigkeit in Chlorbaryumlösung einen Niederschlag giebt; es wird sodann zu der Flüssigkeit vorsichtig noch so lange Barytwasser zugesetzt, als man noch eine Fällung beobachtet. Die klar abgehobene Lauge bewahrt man entweder zu unmittelbarer Verwendung auf, oder dampft sie zum Zweck weiterer Concentration in einer Silberschale ein.

Für manche technische Zwecke, z. B. zur Fabrikation von Schmierseifen, zum Bleichen 2c., genügt eine Kalilauge, welche nicht frei von Verunreinigungen ist und wie sie aus Holzasche oder roher Pottasche gewonnen wird. Die Darstellung einer solchen Aetzlauge geschieht der Hauptsache nach auf dieselbe Weise wie die des reineren Präparates, nur nimmt man statt des reinen Kalkes einen aus gewöhnlichem Kalkstein gebrannten. Um Holzasche auf Aetzlauge zu verarbeiten, wählt man zunächst eine Asche, welche möglichst reich an kohlensaurem Kalium ist, und zieht daher unter den Aschen der gewöhnlichen Hölzer die Buchenasche vor, welche durchschnittlich 12 Procent kohlensaures Kalium enthält. Die gesiebte Asche wird auf einem Fußboden aus Steinplatten mit Wasser besprengt, ein konischer Haufen daraus geformt, in dessen Mitte 8 bis 10 Procent vom Gewichte der Asche gebrannter Kalk zu liegen kommt, der Haufen (Aescher) darauf noch mit $^1/_3$ seines Gewichts Wasser besprengt; nachdem sich der Kalk gelöscht hat, wird der Haufen aus- und durcheinander geschaufelt und in ein konisches mit Siebboden versehenes hölzernes Gefäß, das Aescherfaß, geschüttet, worin die Masse auf den mit Stroh bedeckten Siebboden mäßig festgestampft zu liegen kommt. Man übergießt sie nun mit weichem Wasser, so daß dasselbe die Oberfläche noch einige Zoll hoch bedeckt. Oeffnet man nach 24 Stunden den unter dem Siebboden befindlichen Hahn, so fließt eine stärkere Lauge ab, welche entweder gesondert aufbewahrt und verwendet, oder mit den durch öfter aufgegossenes Wasser gewonnenen schwächeren Laugen gemischt wird. Der ausgelaugte Aescher ist wegen seines wenn auch nur geringen noch restirenden Gehaltes an Kali, besonders aber wegen der fast noch vollständig aus der Asche darin zurückgebliebenen phosphorsauren Salze ein werthvolles Düngungsmaterial, während die Abfälle von der Verarbeitung der Pottasche auf Aetzkali fast werthlos sind; denn der Hauptbestandtheil dieser Abfälle, das kohlensaure Calcium, befindet sich darin in einer Form, welche seiner Zertheilung im Boden viel weniger günstig ist als Mergel.

§. 201. Das Kalihydrat zerfließt schnell an der Luft, indem es Wasser aus derselben anzieht und sich darin löst. 1 Theil löst sich unter Erwärmen in $^1/_2$ Theil Wasser. Die wässerige Lösung ist eine farblose Flüssigkeit, deren Consistenz und spec. Gewicht mit der Concentration zunimmt. Da beim Verdünnen einer concentrirten Lösung

mit Wasser eine Volumsverminderung stattfindet, so läßt sich das spec. Gewicht von Lösungen verschiedener Concentration nicht aus demjenigen einer concentrirten Lösung berechnen. Nachstehende von Tünnermann für die Temperatur von 15° entworfene Tabelle drückt das Verhältniß der beobachteten spec. Gewichte zu den Concentrationsgraden aus. Etwas davon abweichend sind die Zahlen der daneben stehenden Dalton'schen Tabelle, welche zugleich die zugehörigen Siedepunkte angiebt:

Nach Dalton. Nach Tünnermann.

Spec. Gew.	Procente K_2O	Siedepunkt	Spec. Gew.	Procente K_2O	Spec. Gew.	Procente K_2O
1,68	51,2		1,3300	28,290	1,1437	14,145
1,60	47,7		1,3131	27,158	1,1308	13,013
1,52	42,9		1,2966	26,027	1,1182	11,882
1,47	39,9	129,5° C.	1,2805	24,895	1,1059	10,750
1,44	36,8	123,9 =	1,2648	23,764	1,0938	9,619
1,42	34,4	118,3 =	1,2493	22,632	1,0819	8,487
1,39	32,4	115,5 =	1,2342	21,500	1,0703	7,355
1,36	29,4	112,2 =	1,2268	20,935	1,0589	6,224
1,32	26,3	109,4 =	1,2122	19,803	1,0478	5,002
1,28	23,4	106,6 =	1,1979	18,671	1,0369	3,961
1,23	19,5	104,4 =	1,1839	17,540	1,0260	2,829
1,19	16,2	103,3 =	1,1702	16,408	1,0153	1,697
1,15	13,0	101,7 =	1,1568	15,277	1,0050	0,5658
1,11	9,5	101,1 =				
1,06	4,7	100,5 =				

Selbstverständlich haben diese Tabellen nur Anwendbarkeit auf reinere Kalilösungen, um aus dem spec. Gewichte der Lauge den Procentgehalt an Kali zu erfahren. Bei den aus Asche oder Pottasche dargestellten Laugen läßt sich wegen des mehr oder minder großen Gehaltes an Chlorkalium, schwefelsaurem Kalium und andern das spec. Gewicht beeinflussenden Verunreinigungen der Gehalt an Aetzkali nur auf dem Wege chemischer Prüfung erfahren, was am besten nach dem jetzt allgemein üblichen und durch gute käufliche Apparate unterstützten Titrirprincipe geschieht. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens ist in den betreffenden analytischen Werken nachzusehen.

Auch in Alkohol ist das Kalihydrat leicht löslich; diese Löslichkeit kann man zur Darstellung eines recht reinen Präparates benutzen, da Chlorkalium und andere Verunreinigungen des gewöhnlichen Aetzkalis in Alkohol unlöslich sind.

Auf die Haut und noch mehr auf die zarteren Organe des menschlichen und thierischen Körpers wirkt die Kalilauge höchst ätzend, da sie im Allgemeinen thierische Substanzen leicht löst und chemisch verändert. Sie repräsentirt hierdurch, sowie durch den auch an verdünnten Lösungen

stark hervortretenden Geschmack, ferner in der großen Affinität des Kalis zu Säuren in hohem Grade die alkalischen Eigenschaften. Zu den für die technische Benutzung hauptsächlich in Betracht kommenden Wirkungen des Kalis auf andere Körper gehört die Verseifung der Fette und die Auflösung der die Cellulose in den Pflanzengeweben begleitenden gefärbten, schleimigen 2c. Stoffe. Der eigenthümliche Geruch unreiner Aetzlauge rührt von Zersetzungsprodukten organischer, besonders thierischer Substanzen her, welche sich schon durch den hineingefallenen Staub bilden können. Bei agriculturchemischen Untersuchungen ist das Kali dem Experimentator ein vielfach hülfreiches Mittel zu Fällungen, Aufschließungen, Extractionen und Reinigungen.

Die Verbindungen des Kaliums mit Schwefel.

§. 202. Kalium und Schwefel mit einander erwärmt verbinden sich unter Feuererscheinung. Je nach dem Verhältniß beider haben die entstehenden Verbindungen verschiedene Zusammensetzung. Die Kali-Schwefellebern, das sind die Produkte des Zusammenschmelzens von Schwefel mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kalium, desgleichen die durch Kochen von Kalilauge mit Schwefel entstandenen Lösungen enthalten Gemische von Schwefelkaliumverbindungen mit schwefelsaurem resp. unterschwefligsaurem Kalium. Die Bildungsweisen von Verbindungen von Kalium mit Schwefel sind sehr mannigfach, und ebenso die Zusammensetzungen dieser Verbindungen. Von den in der Natur nicht selten wirkenden Bedingungen der Reduction schwefelsauren Kaliums zu Schwefelkalium in Fäulnißgemischen und von der weiteren Zersetzung dieses Produktes an der Luft und durch Säuren ist schon beim Schwefelwasserstoff die Rede gewesen. Unter den Veränderungen, welche die Schwefelkaliumverbindungen an der Luft erleiden, überwiegt die Oxydation des Kaliums zu Kali und einer entsprechenden Menge Schwefel zu unterschwefliger Säure, so daß deren Kaliumsalz entsteht.

Einfach-Schwefelkalium oder Kaliumsulfuret, $K_2 S$, bildet sich bei der Einwirkung von Wasserstoffgas auf schwefelsaures Kalium bei starker Rothglühhitze; im geschmolzenen Zustande ist es schwarz, nach dem Erkalten zinnoberroth und krystallinisch; an der Luft zerfließt es. Da bei der Bildung desselben die Reduction des Kalis mit derjenigen der Schwefelsäure nicht Schritt hält, und das freiwerdende Kali von der Substanz des Glas- oder Porzellanrohres, worin die Reduction vor sich geht, gebunden wird, so ist dem gebildeten Einfach-Schwefelkalium immer eine schwefelhaltigere Verbindung beigemengt. — Dieselbe Verbindung bildet sich auch beim Glühen von 7 Theilen schwefelsaurem Kalium mit 2 Theilen Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel. Wird zu dem Gemisch Kienruß und zwar im Ueberschuß genommen, so steigert sich die Erhitzung des Schmelzproduktes, wenn es an die Luft kommt, durch beschleunigte Bindung von Sauerstoff bis zur Selbstentzündung; es verhält sich also als Pyrophor. — Eine wässerige Lösung dieser Verbindung

erhält man, wenn man eine Portion Kalilauge in zwei Hälften theilt, die eine Hälfte durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliumlösung verwandelt, und dann mit der andern Hälfte mischt; diese Lösung reagirt stark alkalisch und ist geneigt, Schwefel, welcher hinzukommt, zu lösen, wodurch höhere Schwefelungsstufen entstehen; ursprünglich farblos, wird sie an der Luft gelb und entfärbt sich bei längerer Einwirkung der Luft wieder, wobei sie sich in Kaliumhydroxyd und unterschwefligsaures Kalium zersetzt.

Kaliumhydrosulfid (Kaliumsulfhydrat), KSH. Eine wässerige Lösung dieser Verbindung entsteht durch Uebersättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum scheidet sich die Verbindung in großen farblosen Krystallen ab. Wasserfrei erhält man das Kaliumhydrosulfid durch Glühen von kohlensaurem Kalium in Schwefelwasserstoffgas, wobei Kohlensäure und Wasser entweichen; die Masse ist im geschmolzenen Zustande dunkel, nach dem Erkalten fleischroth gefärbt, zerfließt an der Luft.

Wird Schwefelkalium mit überschüssigem Schwefel erhitzt, so bilden sich je nach der dabei herrschenden Temperatur schwefelreichere Verbindungen, Kaliumpolysulfide, deren Lösungen durch Kochen von Schwefelkaliumlösung mit der nöthigen Menge Schwefelblumen erhalten werden. Säuren fällen aus diesen Lösungen unter Schwefelwasserstoffentwickelung Schwefel.

Haloidsalze des Kaliums.

§. 203. Chlorkalium, KCl. Es findet sich in der Natur krystallisirt als Sylvin, besonders aber als treuer Begleiter des Kochsalzes im Meerwasser, im Steinsalz, besonders in einzelnen die Steinsalzlager begleitenden kalireichen Salzgemischen (Staßfurter Abraumsalze), ferner in Salzsoolen und sonstigen Mineralwässern, in manchen Gebirgsarten, in Ackererden, in Pflanzensäften, Pflanzenaschen und im Thierkörper; sein Vorkommen ist schon bei den allgemeinen Besprechungen über das Vorkommen der Kaliumverbindungen erwähnt, oder wird beim Kochsalz noch weiter zur Sprache kommen. Als Bestandtheil des Urins leitet es sich zum großen Theile aus der im Thierkörper stattgefunden habenden Umsetzung des Kochsalzes und der Kalisalze der Nahrung her. Bei manchen technischen Processen, z. B. der Seife-, Glas-, Pottasche-, Salpeter- ꝛc. Fabrikation wird Chlorkalium als Nebenprodukt gewonnen und kann daraus rein dargestellt werden; gewöhnlich kommen die Gemische, in denen es enthalten ist, ohne vorausgegangene Abscheidung des Salzes zur unmittelbaren das Chlorkalium verwerthenden technischen oder ökonomischen Anwendung.

Es krystallisirt in farblosen und luftbeständigen oft säulenförmig verlängerten Würfeln; schmilzt bei schwacher Glühhitze; verflüchtigt sich in hoher Temperatur, und zwar etwas leichter als Kochsalz; schmeckt kochsalzartig; löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 2,85 Gewichts-

theilen Wasser, wenig in Alkohol. Mischt man pulverisirtes Chlorkalium mit dem Vierfachen seines Gewichtes Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so beobachtet man eine Temperaturerniedrigung um 11,4°. Da Chlornatrium unter gleichen Umständen nur eine Temperaturerniedrigung um 1,9° verursacht, so kann man durch das Thermometer annähernd das Verhältniß beider Salze in einem Gemische beider bestimmen. Es verbindet sich mit vielen andern Chloriden zu Doppelsalzen.

Bromkalium, K Br, läßt sich auf verschiedene Weise darstellen, u. a. durch Neutralisation von Kalilauge mit Bromwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung. Es gleicht in der Krystallisation und im sonstigen äußeren Ansehen dem Chlorkalium; schmeckt stechend salzig; löst sich leicht und unter Wärmebindung in Wasser; schmilzt bei Rothglühhitze und verdampft in höherer Temperatur; spec. Gewicht = 2,4. Die wässerige Lösung löst reichlich Brom.

Jodkalium, KJ. Zu seiner Darstellung existiren mancherlei Vorschriften, unter denen hier nur die auf der Neutralisation von Kali oder kohlensaurem Kalium durch Jodwasserstoffsäure beruhende erwähnt sein möge. Es krystallisirt aus wässeriger Lösung in weißen wenig durchsichtigen Würfeln von 2,9 spec. Gewicht; schmilzt unter Rothglühhitze und verdampft unzersetzt an freier Luft schon bei mäßigem Glühen; zieht aus feuchter Luft Wasser an und zerfließt theilweise; schmeckt salzig scharf, die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch; löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 0,7 Theilen Wasser. Durch seine Löslichkeit in Alkohol (1 Theil Salz in 40 absolutem Alkohol, in 5,5 Theilen 85 procentigem Weingeist) kann es von etwa begleitenden oder in Alkohol unlöslichen Salzen, namentlich jodsaurem Kalium, befreit werden. Die Leichtzersetzbarkeit des Jodkaliums durch Ozon, salpetrige Säure und viele andere Körper, welche geneigt sind, Kalium zu binden und Jod frei zu machen, haben wir schon bei verschiedenen Gelegenheiten als eine ausgezeichnete Hülfe zur Nachweisung kleinster Mengen der betreffenden Stoffe und zu andern experimentellen Zwecken schätzen gelernt. — Die Lösung von 1 Theil Jodkalium in 4 Theilen Wasser löst schnell, eine verdünnte Lösung langsamer noch 0,765 Jod zu einer braunrothen Flüssigkeit auf; die Lösung von 1 Theil Jodkalium in nur 2 Theilen Wasser löst das doppelte Quantum (1,53 Theile) Jod, aus welcher Lösung, wenn sie verdünnt wird, sich die Hälfte des Jods abscheidet. Eine Auflösung von Jod in wässerigem Jodkalium ist das gewöhnlich benutzte Hülfsmittel zur Hervorrufung von Jodreactionen an organischen Körpern, besonders bei der mikroskopischen Untersuchung derselben.

Fluorkalium, K Fl, wird dargestellt durch Neutralisation von wässeriger Fluorwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kalium und Eindampfen der Lösung. Es ist ein schmelzbares, an der Luft zerfließendes, scharf salzig schmeckendes, alkalisch reagirendes Salz, dessen Lösung Glas angreift, weshalb die Bereitung in einem Platingefäß geschehen muß. — Eine krystallisirbare Verbindung desselben mit Fluorwasserstoffsäure, K Fl + Fl H, bildet sich, wenn man wässerige Flußsäure mit halb soviel kohlensaurem Kalium als zur Neutralisation gehört, vermischt; das beim freiwilligen

Verdampfen der Lösung krystallisirte Salz ist wasserfrei, leicht in reinem Wasser, schwerer in wässeriger Flußsäure löslich.

Kieselfluorkalium, $2\,KFl + SiFl_4$, bildet sich beim Zusammenbringen von Kieselfluorwasserstoffsäure mit einem Kaliumsalze als durchscheinender irisirender Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich ist; schmeckt säuerlich bitter; röthet Lackmus; zersetzt sich mit Kalihydrat und kohlensaurem Kalium in Fluorkalium und kieselsaures Kalium.

Cyankalium, KCN. Diese uns schon durch ihre Entstehung beim Weißglühen eines Gemisches von kohlensaurem Kalium und Kohle in Stickstoffgas als Beispiel der Bindung des letzteren interessant erschienene Verbindung wird rein dargestellt aus Blutlaugensalz. Braucht das Salz, z. B. zu galvanoplastischen Zwecken und anderen technischen Verwendungen, nicht rein, namentlich nicht frei von cyansaurem Kalium zu sein, so geschieht seine Bereitung durch Schmelzen eines innigen Gemenges von 8 Theilen entwässertem Blutlaugensalz mit 3 Theilen wasserfreiem kohlensaurem Kalium in einem bedeckten eisernen Gefäße; wenn eine Probe der bis zum schwachen Rothglühen erhitzten klaren Masse weiß erscheint, wird der flüssige Inhalt des Schmelzgefäßes von dem aus dem Blutlaugensalze abgeschiedenen am Boden liegenden schwammigen Eisen abgegossen und in gut schließenden Gefäßen aufbewahrt. Reines Cyankalium erhält man, wenn man eine Lösung von 1 Theil Kalihydrat in 3 bis 4 Theilen mindestens 90 procentigem Weingeist mit Blausäure sättigt, die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Filter mit Alkohol wäscht, zwischen Fließpapier preßt und rasch trocknet. Das Cyankalium krystallisirt in Würfeln, reagirt alkalisch, schmeckt scharf und ist höchst giftig; bei Zutritt der Luft oder mit reducirbaren Oxyden geglüht oxydirt es sich zu cyansaurem Kalium; es ist deshalb ein kräftiges und viel gebrauchtes Reductionsmittel. An der Luft zerfließt es, entwickelt Blausäuregeruch und verwandelt sich allmälig in kohlensaures Kalium. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen rasch in Ammoniak und ameisensaures Kalium.

Rhodankalium, Schwefelcyankalium, Sulfocyankalium, CN SK. Man erhält es am leichtesten, wenn man 46 Theile entwässertes Blutlaugensalz, 17 Th. kohlensaures Kalium und 32 Th. Schwefel zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Alkohol auskocht, welcher das gebildete Rhodankalium löst, dagegen das in der Masse enthaltene schwefelsaure Kalium und Zweifach-Schwefeleisen ungelöst läßt. Aus der heißen alkoholischen Lösung krystallisirt das Salz wasserfrei in farblosen, dem äußeren Ansehen nach an Salpeter erinnernden Nadeln oder Prismen. In feuchter Luft zerfließt es; in Wasser löst es sich schnell unter starker Temperaturerniedrigung. Es schmeckt kühlend und etwas scharf. Es dient zur Darstellung anderer Rhodanverbindungen und sonstiger Derivate, besonders aber als Reagens zur Erkennung von Eisenoxydsalzen, mit deren Lösungen es intensiv blutrothe Färbung giebt.

Verbindungen des Kaliums mit sonstigen Metalloiden.

§. 204. Stickstoffkalium, $K_3 N$. In trockenem und reinem Ammoniakgase mäßig erwärmt, deplacirt Kalium ein Drittel des Wasserstoffs im Ammoniak und vereinigt sich mit dem Reste zu einer dem Ammoniak im der Zusammensetzung entsprechenden Verbindung, Kaliumamid KNH_2, welche im geschmolzenen Zustande als tiefblaue, bei durchfallendem Lichte grüne, nach dem Erstarren hellbraune Masse erscheint. Jenseits 100° schmilzt sie, giebt stärker erhitzt ein Gemenge von Ammoniakdampf, Stickstoffgas und Wasserstoffgas ab, und es bleibt schwärzlich gefärbtes Stickstoffkalium $K_3 N$ zurück; dasselbe ist der Entstehung und Zusammensetzung nach anzusehen als ein Ammoniak, dessen ganzer Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Kalium ersetzt ist. Das Kaliumamid ist ein Nichtleiter, das Stickstoffkalium ein Leiter der Elektricität. Letzteres entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt unter Freiwerden des Stickstoffs zu Kaliumoxyd. Mit Wasser geben beide Verbindungen Kaliumhydroxyd und Ammoniak, sind daher unter Steinöl aufzubewahren.

Phosphorkalium, $K_3 P$ (?). Phosphor und Kalium in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt verbinden sich unter Feuererscheinung. Die Verbindung ist, wenn der überschüssige Phosphor daraus durch Erhitzung in einem Wasserstoffstrome abdestillirt wurde, kupferroth metallglänzend und krystallinisch, durch Zusammenschmelzen der beiden Bestandtheile unter Steinöl dargestellt eine dunkelgelbe aufgequollene Masse; aus letzterem Produkte läßt sich das Oel und der überschüssige Phosphor durch Schwefelkohlenstoff entfernen, und der Rückstand, nachdem der restirende Schwefelkohlenstoff durch einen Strom von Wasserstoffgas verdampft ist, als Hülfsmaterial zur Darstellung phosphorhaltiger organischer Radikale verwenden. Durch Wasser wird die Verbindung unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff zersetzt.

Kohlenoxydkalium, $K_2 CO$, ist ein Bestandtheil der bei der Beschreibung der Kaliumdarstellung erwähnten als Nebenprodukt dieses Processes auftretenden Masse. Kalium in einem Strome von reinem Kohlenoxyd erwärmt absorbirt das Gas und verwandelt sich bei ungefähr 80° allmälig in ein mattgraues krystallinisches Produkt, welches, indem es unter Wärmeentwickelung noch mehr Kohlenoxyd aufnimmt, dunklere Färbung annimmt und dann die angegebene Zusammensetzung zeigt. Unter Steinöl läßt sich das Kohlenoxydkalium aufbewahren, an der Luft aber absorbirt es unter Erwärmung Sauerstoff und Wasserdampf, wobei die eintretende Zersetzung mit heftiger Detonation verbunden sein kann.

Verbindungen des Kaliums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

§. 205. Kohlensaures Kalium (neutrales), $CO_3 K_2$. Der Umstand, daß in allen Blatt-, Stengel- und Wurzelgebilden (weniger

im Samen) der Pflanzen der größte Theil des vorhandenen Kaliums an Säuren gebunden ist, erklärt das Vorhandensein von kohlensaurem Kalium in den Pflanzenaschen. Wird weinsteinsaures Kalium oder ein anderes derartiges Salz geglüht, so zersetzt sich die (aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende) Säure so, daß Kohlensäure entsteht, welche vom Kalium gebunden gehalten wird, und der Wasserstoff mit dem übrigen Theile des Kohlenstoffs und Sauerstoffs in Form flüchtiger Verbindungen entweicht, auch ein mehr oder minder großer Theil des Kohlenstoffs beim kohlensauren Kalium mit diesem innig gemengt zurückbleibt. Durch Ausziehen mit Wasser und Filtration trennt man das kohlensaure Kalium von der Kohle; die Auflösung in einem blanken eisernen oder noch besser silbernen Abdampfgefäße zur Trockne eingedampft giebt das Salz in fester Gestalt; dasselbe wird um so reiner, je weniger das pflanzensaure Salz anderweitige feuerbeständige Beimengungen enthielt. Von den pflanzensauren Kaliumsalzen wird das durch Reinigung des Weinsteins (welcher leichter und in größerer Menge als ein anderes dieser Salze, nämlich bei der Weinbereitung gewonnen wird) dargestellte den Hauptbestandtheil des Weinsteins ausmachende saure weinsteinsaure Kalium vorzugsweise zur Darstellung reinen kohlensauren Kaliums verwendet, daher der alte Name Weinsteinsalz. Außerdem kann aber das kohlensaure Kalium noch auf verschiedene Weise dargestellt werden, z. B. durch Verpuffen von Salpeter mit Kohle ꝛc.

Das durch Eindampfen seiner Lösung gewonnene kohlensaure Kalium ist ein weißes körniges Pulver, sehr geneigt an der Luft zu zerfließen, schmilzt in starker Rothglühhitze und verdampft bei Weißglühhitze. Zu seiner Lösung gebraucht es etwas mehr als das gleiche Gewicht Wasser; die Lösung reagirt und schmeckt scharf alkalisch, wirkt aber nicht auflösend auf die Epidermis, sondern nur erweichend, wie dies u. a. an dem Verhalten einer gewöhnlichen Aschenlauge sich zeigt, womit man beim Waschen ꝛc. die Hände in Berührung bringt. Da beim Auflösen von Kali- (grüner) Seife in überschüssigem Wasser, also beim Gebrauche derselben zum Waschen Kali frei wird, und dieses mit der in dem Wasser enthaltenen Kohlensäure sich verbindet, so kann von einer Betheiligung kohlensauren Kaliums an der Wirkung der Seife die Rede sein; die nachtheilige Wirkung der Kaliseife auf Wolle, wenn diese mit heißer Seifenlauge in Berührung kommt, läßt sich von dem auf jene Weise entstandenen Aetzkali und kohlensaurem Kalium herleiten. In Alkohol ist das kohlensaure Kalium unlöslich; wässerigem Weingeist entzieht es Wasser und bildet damit zwei Schichten, von denen die untere eine wässerige Lösung des Salzes, die obere stärkerer Weingeist ist. Beim Lösen des Salzes in Wasser wird Wärme frei. Aus Wasser krystallisirt es in langen zugespitzten Säulen mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser.

Die Verunreinigungen des kohlensauren Kaliums, auf welche man bei der Prüfung eines für rein geltenden Salzes Rücksicht zu nehmen hat, sind: schwefelsaures, phosphorsaures, salpetersaures, kieselsaures Kalium, Chlorkalium, Cyankalium, kohlensaures Natrium, kohlensaures Calcium.

Das spec. Gewicht der Lösungen von kohlensaurem Kalium betreffend, so ist dasselbe aus nachstehender von Tünnermann bei 15° C. entworfenen Tabelle zu ersehen:

spec. Gew.	Procente CO_3K_2	spec. Gew.	Procente CO_3K_2	spec. Gew.	Procente CO_3K_2	spec. Gew.	Procente CO_3K_2
1,4812	40,504	1,3585	30,349	1,2282	19,580	1,0940	8,811
1,4750	40,139	1,3480	29,360	1,2150	18,601	1,0829	7,832
1,4626	39,160	1,3378	28,391	1,2020	17,622	1,0719	6,853
1,4504	38,181	1,3277	27,412	1,1892	16,643	1,0611	5,874
1,4384	37,202	1,3177	26,432	1,1766	15,664	1,0505	4,895
1,4265	36,223	1,3078	25,454	1,1642	14,685	1,0401	3,916
1,4147	35,244	1,2980	24,475	1,1520	13,706	1,0299	2,934
1,4030	34,265	1,2836	23,496	1,1400	12,727	1,0108	1,958
1,3915	33,286	1,2694	22,517	1,1282	11,748	1,0098	0,979
1,3803	32,307	1,2554	21,538	1,1166	10,769	1,0048	0,489
1,3692	31,328	1,2417	20,539	1,1052	9,790		

§. 206. **Die Pottasche.** Mit Hinweis auf das oben über den Kaligehalt der Pflanzen specieller Mitgetheilte ist hier nur noch weiter daran zu erinnern, daß das kohlensaure Kalium, welches sich bei der Verbrennung von Pflanzentheilen aus den in diesen enthaltenen pflanzensauren Kaliumsalzen bildet, zu den löslichen Bestandtheilen der Aschen gehört, und daß dieses Salz unter den festen Substanzen der Aschenlauge aus Landpflanzen gegen die anderen löslichen Aschenbestandtheile prävalirt, daher der Eindampfungsrückstand der Lauge, welchen man Pottasche nennt, als unreines kohlensaures Kalium gelten kann. Die in dem Wasserauszuge der Asche enthaltene Menge des kohlensauren Kaliums repräsentirt nur mehr oder minder annähernd den ursprünglichen Gesammtgehalt der Pflanzen an jenen Kaliumsalzen, da immer ein Theil des entstehenden kohlensauren Kaliums entweder durch Verflüchtigung verloren geht oder mit der begleitenden Kieselerde und Kalkerde zu unlöslichen glasartigen Verbindungen zusammenschmilzt, auch wohl aus dem Schwefelgehalt der Pflanzensubstanz bei der Einäscherung Schwefelsäure wird, welche sich einer entsprechenden Menge des Kaliums bemächtigt. — Mit der Beschränkung des Gebrauchs von Holz als Feuerungsmaterial in allen bevölkerten Ländern ist die Holzasche ein immer seltenerer und zugleich wegen anderweitiger directer Nutzbarkeit werthvollerer Artikel geworden. Am wenigsten ist daran zu denken, daß bei dem hochgesteigerten Werthe des Holzes dasselbe anders als in Länderstrichen, wo der Pflug erst anfängt den Wald zu verdrängen, ausschließlich zum Zwecke der Gewinnung von Asche und der Verarbeitung der letzteren auf Pottasche sollte ausgenutzt werden können. Dasselbe gilt auch von den weit kalireicheren stroh- und krautartigen Gewächsen des culturfähigen Bodens, also vom Stroh und anderen Abfällen der landwirthschaftlichen Pflanzenproduktion: nur da, wo sie nicht als Viehfutter auszunutzen sind,

oder wo der Dünger fast keinen Werth hat, kann von einer lohnenden Verarbeitung derselben auf Asche die Rede sein, und nur gewisse Abfälle der technischen Verwerthung von vegetabilischen Produkten, z. B. die schlechtesten Melassereste einzelner Rübenzuckerfabriken, geben ein für die Verarbeitung auf Pottasche lohnendes Material, sofern sie so ausgenutzt sind, daß sie sich weder zur Viehfütterung eignen noch einen Düngerwerth haben, der aus anderweitigen Bestandtheilen außer den Kaliumsalzen hergeleitet werden könnte. Die Pottaschefabrikation ist daher fast ganz zurückgedrängt auf die Länderdistrikte Nordamerikas, Rußlands, Ungarns, Illyriens, Galliziens, aus denen wir das Fabrikat beziehen. — Die Asche unseres gewöhnlichen Brennholzes enthält eine je nach dem Boden zwischen 15 und mehr als 30 Procent wechselnde Menge, durchschnittlich gegen 18 bis 20 Procent, lösliche Bestandtheile, und unter diesen macht das kohlensaure Kalium ungefähr $^3/_4$ aus. Nach Maßgabe des durchschnittlichen Gehaltes der Hölzer an aschegebenden Bestandtheilen würde daher die Ausbeute an Pottasche aus dem lufttrockenen Holze durchschnittlich noch nicht $^1/_{10}$ Procent betragen. Viel reicher berechnet sich die Ausbeute aus krautartigen Pflanzen, und zwar besonders in der Zeit vor und während des Blühens: darunter giebt es nicht wenige, deren trockene Substanz mehr als 10 Procent einer zur Hälfte aus kohlensaurem Kalium bestehenden Asche giebt, so daß bei ihnen die Pottascheausbeute sich auf 1 Procent der grünen oder 5 Procent der trockenen Pflanzenmasse berechnen würde, und an eine lohnende Rente von der Cultur solcher Gewächse zum Zwecke der Pottaschefabrikation gedacht werden könnte, wenn wir uns nicht sogleich sagen müßten, daß durch solche Ausbeutung der Boden, dem wir so große Mengen Salze ohne Ersatz entnehmen, sehr bald in Sterilitätszustand käme. Zu den viel Kali beanspruchenden Culturgewächsen, deren Aschenbestandtheile dem Boden größtentheils verloren gehen, da der aschereichere Theil derselben, die Blätter, Handelswaare sind, gehört der Tabak; über die Abhängigkeit des Kaligehaltes dieser Pflanze von der Bodenbeschaffenheit resp. dem Kaligehalte des Düngers, und über den merkwürdigen Zusammenhang der Eigenschaft des Tabaks, beim Rauchen mehr oder minder gut zu brennen, mit seinem Gehalte an gewissen Kalisalzen, welche beim Verbrennen kohlensaures Kalium geben, hat Schlössing eine Reihe von Beobachtungen gemacht, wobei er in 100 Theilen Blätter bei gleichem ungefähr 8 Procent betragenden Nicotingehalte zwischen 0,82 und 2,66 Kali fand.

Die Fabrikation der Pottasche ist, sofern es sich nur um Verarbeitung der dazu disponiblen Asche handelt, technisch ein sehr einfacher Proceß: die gesiebte und darauf angefeuchtete Asche wird in hölzerne mit Siebboden versehene Kübel mäßig fest eingedrückt, durch mehrmaliges Uebergießen erst mit kaltem, darauf mit heißem Wasser bis zur Erschöpfung an löslichen Bestandtheilen ausgelaugt, und die mehr oder minder braune Lauge in eisernen Pfannen so weit eingedampft, daß sie beim Erkalten zu einer trocknen Masse gesteht; diese wird sodann calcinirt, d. i. auf dem Herde eines Flammenofens unter Umrühren mit einer eisernen

Krücke geglüht, bis alles Wasser ausgetrieben, und die von organischer Substanz aus den unverbrannten Theilen der Asche, aus dem Holze des Auslaugfasses und aus dem vor den Abzapfhahn gelegten Stroh herrührende braune Färbung zerstört ist. Wegen ihrer Geneigtheit an der Luft zu zerfließen muß die Pottasche in gut schließenden Behältern aufbewahrt werden. Sie ist eine gewöhnlich bläulich- oder röthlich-weiß gefärbte aus zusammengesinterten Stücken bestehende oder krümliche Masse; die bläuliche Färbung rührt von mangansaurem Kalium her, welches sich beim Calciniren bildete, die röthliche Färbung von Eisenoxyd. Ihre Zusammensetzung variirt nach den löslichen Aschenbestandtheilen der Pflanzen, welche das Material dazu lieferten, auch wohl nach der Bereitungsweise. Im Handel kommen mitunter Pottaschen vor, welche Aetzkali enthalten, in Folge einer die Zersetzung des schwefelsauren Kaliums bezweckenden Beimischung von Kalk zu der Asche. Der Gehalt der gewöhnlichen Pottasche an kohlensaurem Kalium, so lange sie noch kein Wasser angezogen hat, kann zu 70 bis 75 Procent angenommen werden; demnächst enthält sie etwa 13 bis 17 Procent schwefelsaures Kalium, 2 bis 5 Procent Chlorkalium; die übrigen Nebenbestandtheile sind: kohlensaures Natrium (0,25 bis 2 Procent) Kieselsäure, etwas Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxyd 2c. Viel wechselnder in ihrer Zusammensetzung ist die Pottasche aus Rübenmelasse, welche häufig viel kohlensaures Natrium und Chlorkalium enthält; diese Pottasche reinigt man am besten durch fractionirtes Verdampfen der Aschenlauge, da die verunreinigenden Salze zuerst herauskrystallisiren.

Gereinigte Pottasche. Das einfachste Verfahren, das kohlensaure Kalium von den begleitenden Stoffen zu trennen, besteht darin, daß man die Pottasche in der zur Auflösung gerade erforderlichen Menge kochenden Wassers löst, die Lösung von den beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallen des schwefelsauren Kaliums abgießt, und bis zum beginnenden Trübwerden eindampft; beim Erkalten scheidet sich das kohlensaure Kalium als weiche blättrige Krystallmasse ab, während Chlorkalium und kieselsaures Kalium wegen ihrer geringeren Menge in der Mutterlauge gelöst bleiben, mit welcher sie, wenn die Masse auf einen Trichter gebracht wird, abtropfen; durch Wiederholung dieser Procedur wird ein noch reineres Produkt erzielt.

Was die Prüfung der Pottasche auf ihre Reinheit, also auf ihren Gehalt an kohlensaurem Kalium betrifft, so muß hier auf die analytischen Werke verwiesen werden; hauptsächlich geschieht diese Prüfung nach der Titrirmethode.

§. 207. Saures kohlensaures Kalium, $CO_3\,HK = CO\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OK\end{matrix}$.

Dieses Salz ist ein Bestandtheil vieler Quellwässer, da kohlensaures Kalium häufig in dergleichen Wässern vorkommt, und dieselben nur in den seltensten Fällen keine freie Kohlensäure enthalten. Das Vorkommen in den Quellwässern leitet sich aus demjenigen in Erdgemischen her, welche in Verwitterung begriffenen Feldspath, überhaupt kalihaltige Mineralien enthalten, wozu auch die Ackererden gehören; man darf also

annehmen, daß saures kohlensaures Kalium zu den Bestandtheilen der letzteren gehöre. Das Salz bildet sich, wo feuchtes oder aufgelöstes neutrales kohlensaures Kalium mit freier Kohlensäure in Berührung ist. Hierauf beruht auch seine Darstellung, und kommt es bei derselben hauptsächlich darauf an, entweder die bei Gährungs- und andern Processen abfallende Kohlensäure dazu auszunutzen, oder wenn dieselbe deshalb besonders bereitet wird, sie vollständig auszunutzen, und das Salz durch Krystallisation aus einer bei 60 bis 70° gesättigten wässerigen Lösung, welche man erkalten läßt, zu reinigen. — Es ist ein luftbeständiges Salz, welches in monoklinen Säulen krystallisirt, die kein Krystallwasser enthalten. Zu seiner Auflösung verlangt es bei 15° $3\frac{1}{2}$, bei 70° nur 1,3 Wasser. Im alkalischen Geschmack und in der alkalischen Reaction steht es weit hinter dem neutralen Salze. Beim Erhitzen verliert es die Hälfte seiner Kohlensäure. Die wässerige Lösung verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sie im Vacuum über Schwefelsäure verdampft wird, Kohlensäure; aus der über 80° erhitzten Lösung entweicht reichlich Kohlensäure; wird das Erhitzen unter Ersatz des verdampfenden Wassers fortgesetzt, so findet man zuletzt fast nur neutrales Salz gelöst. — Da das saure kohlensaure Kalium durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen und auch aus einer Pottaschelösung leicht rein darzustellen ist, so empfiehlt es sich als Material zur Darstellung reinen neutralen kohlensauren Kaliums und der durch Neutralisation des letztern mit Säuren zu bereitenden Kaliumsalze.

§. 208. Salpetersaures Kalium (Salpeter, Kalisalpeter), NO_3K. Wenn von „Salpeter" ohne nähere Bezeichnung die Rede ist, so ist immer das salpetersaure Kalium gemeint, vorausgesetzt, daß der Name nicht für irgend eine andere krystallinische Efflorescenz oder wohl gar für die kalkigen Inkrustationen der Kochgeschirre gemißbraucht wird. Sein Name, abstammend von sal petrae oder sal petrosum, dürfte sich auf sein Vorkommen als Efflorescenz auf Mauerwerk oder Gesteinen beziehen. Das Vorkommen des Salpeters in den Pflanzen wurde 1717 von Lemery entdeckt.

Ueber das Vorkommen des Salpeters in der Natur und seine Bildung ist das Wichtigste schon beim Stickstoff und der Salpetersäure angeführt. Nehmen wir zugleich auf das Vorkommen von Kali Bezug, und auf den Umstand, daß bei dem Zusammentreten anderweitiger salpetersaurer Salze mit Kaliumsalzen eine Umsetzung stattfindet, wodurch salpetersaures Kalium gebildet wird, besonders wo zugleich die Bedingungen der Krystallisation dieses zum Krystallisiren sehr geneigten Salzes gegeben sind, so leitet sich hieraus her, daß an vielen Orten und unter häufig auftretenden Umständen Salpeter entstehen und unter geeigneten Bedingungen sich reichlicher ansammeln müsse. Solche Bedingungen zu seiner Ansammlung sind da gegeben, wo nicht nur immer neues Material hinzukommt, z. B. durch Infiltration oder capillare Aufsaugung, oder durch fortgesetzte Verwitterung kalihaltigen Gesteins neben gleichzeitiger Absorption ammoniakalischer Dämpfe, sondern wo auch zugleich die Ursachen des Verschwindens durch Auswaschung fehlen. Zu den be-

kannteren Gegenden der Erde, wo Salpeteransammlungen sowohl in Höhlen als an der Oberfläche vorkommen, gehören u. a. in Deutschland die Bukarbushöhle unfern Würzburg, in Italien Pulo di Mufetta, ferner finden sich dergl. in Calabrien am adriatischen Meere, in Ungarn, Podolien, Spanien (Aragonien), Sicilien, Malta, Frankreich, Persien, Arabien, Aegypten, Ceylon (daselbst sind nicht weniger als 22 Salpeterhöhlen), China, Ostindien (besonders Bengalen am Ganges, wo der Salpetergehalt der Erde an vielen Orten bis 10 Procent beträgt), am Cap der guten Hoffnung, in Lima, Brasilien, Kentucky (dort ist in der Grafschaft Madison eine Salpeterhöhle von beinahe 2000 Fuß Länge und 40 Fuß Weite). Quellen, welche so viel Salpeter enthalten, daß sie die Vegetation in der Umgegend vernichten, sind u. a. in Ungarn. Die Salpeterhöhlen auf Ceylon kommen in einem Magnesia und Feldspath enthaltenden Kalkfelsen vor. In 100 Theilen der Gesteinsmasse von den Wandungen dieser Höhlen fand Davy 2,4 salpetersaures Kalium, 0,7 salpetersaures Magnesium, 0,2 schwefelsaures Magnesium, 26,5 schwefelsaures Calcium, 9,4 Wasser und 60,8 eines in schwacher Salpetersäure unlöslichen Rückstandes, welcher aus Feldspath, Quarz, Glimmer und Talk bestand. In einer bengalischen Salpetererde aus dem Distrikte Tirhoot fand derselbe Chemiker 8,3 salpetersaures Kalium, 3,7 salpetersaures Calcium, 0,8 schwefelsaures Calcium, 0,2 Kochsalz, 35 kohlensaures Calcium, 12 Wasser mit organischer Substanz und 40 in verdünnter Salpetersäure Unlösliches. Durch Zusatz kalihaltigen Materials, z. B. Asche, bei der Auslaugung dieser Erde würde die an Calcium gebundene Salpetersäure auf Kalium übertragen und so die Ausbeute an Salpeter vergrößert werden. Der wässerige Auszug bis zur Krystallisation eingedampft giebt ein braunes Krystallmehl, woraus durch Umkrystallisiren reines Salz gewonnen wird. Dadurch, daß auf die ausgelaugte Erde thierische Entleerungen aufgebracht werden, oder indem sie durch besonderes Zuthun von stickstoff- und kalihaltigen Stoffen infiltrirt wird, entsteht darin vermöge der begünstigenden Wirkung des Klimas alsbald wieder soviel Salpeter, daß sie von neuem extrahirt werden kann. — In einzelnen Ländern wird ein Theil des Bedarfs an Salpeter für die Schießpulverfabrikation dadurch gewonnen, daß dazu besonders autorisirte Personen allenthalben, wo ein Herd der Salpeterbildung vermuthet werden darf, also an Mauern und am Boden der Viehställe, in der Nähe von Düngstätten, Kloaken, in Kellern ꝛc., die Krystallefflorescenzen des Salzes aufsuchen, ansammeln und an Raffiniranstalten abliefern. — Wo der Düngwerth der stickstoff- und kalihaltigen Materialien nicht größer ist, als dem Preise des vom Auslande bezogenen oder aus der Verarbeitung von Chilisalpeter gewonnenen Salpeters entspricht, wird es noch immer vielfach für angemessen gehalten, die Bedingungen der Bildung von Salpeter künstlich zu veranstalten; die hierzu dienenden Einrichtungen heißen **Salpeterplantagen** oder **Salpeterhütten**. Man bereitet ein Gemenge von Acker- oder Gartenerde, Kalkschutt oder Kalkmergel, und allen irgend disponiblen verfaulten thierischen und Pflanzen-Stoffen, als Mist, Aaserde, Erde aus Ställen, Gassenkoth, kalireichen Unkräutern ꝛc.

Dieses Gemenge durchnäßt man mit Urin oder Mistjauche, setzt auch wohl ausgelaugte Holzasche aus Pottaschesiedereien, Kalkäscher aus Seifefabriken, Lehmschutt aus alten Mauern und womöglich Erde, welche schon mit Salpeter durchzogen ist, da man derselben eine Art fermentirend wirkender Kraft beilegt, hinzu. So erhält man die sogenannte Muttererde oder Salpetererde. Aus dieser oder aus kalkiger Erde, welche auf die undurchlassende Lehmsohle von Schafställen gebracht war und ein Jahr lang unter der Streu gelegen hatte, auch wohl in dieser Zeit einige Male umgewendet und mit neuer Erde überschüttet war, formt man pyramidale Haufen von 6 bis 8 Fuß Höhe und 4 bis 6 Fuß Grundfläche; sie kommen auf eine festgestampfte Lehmsohle zu stehen, und werden durch einen darüber errichteten Schuppen vor Regen geschützt, oder bleiben unbedeckt. Statt dieser Haufen führt man auch 3 bis 4 Fuß hohe und 2 bis 3 Fuß dicke Wände, an der Wetterseite perpendiculär, an der andern terrassirt auf und bedeckt sie mit Stroh. Je mehr die Haufen resp. Wände bei gehörigem in das Innere eindringendem Luftzutritt warm und gleichmäßig feucht erhalten werden, um so besser geht die Salpeterbildung darin von Statten. Das von Zeit zu Zeit nothwendige Befeuchten geschieht am besten mit Urin oder andern Flüssigkeiten, welche neuen Beitrag zu den salpetergebenden Materialien liefern, z. B. mit der beim Bleichen gebrauchten Kalilauge; durch jährlich 1 bis 2 Mal wiederholtes Umschaufeln der Haufen wird Auflockerung und Homogeneität hergestellt. Nach ein paar Jahren hat sich so viel Salpeter (über 4 Procent vom Gewicht der Erde) darin angesammelt, daß sie ausgelaugt werden können. Bei den Salpeterwänden kratzt man an der Windseite, wo der Salpeter wegen der schnelleren Verdunstung und entsprechenden capillaren Aufsaugung sich am reichlichsten angesammelt hat, die Erde öfter soweit sie auslaugewürdig erscheint, ab, und ergänzt die Dicke der Wand auf der Terrassenseite, wobei die Wände, indem sie ihre Form und Dicke behalten, nach und nach fortrücken. Beim Auslaugen wird nach den in allen ähnlichen Fällen, z. B. bei der Darstellung der Pottaschelauge angewandten Principien verfahren, die Flüssigkeit nämlich, welche aus einem Auslaugefaß abfließt, auf ein zweites &c. gegossen, so daß man die Erde mit möglichst wenig Wasser erschöpft und eine siedewürdige, d. i. gegen 14 Procent Salpeter enthaltende Lauge bekommt. Diese erhaltene Rohlauge enthält neben Kalisalpeter noch andere salpetersaure Salze, Chlorverbindungen, schwefelsaures Calcium, Ammoniumsalze und humusartige Stoffe, welche die bräunliche Mistjauchefärbung bedingen. Durch Zusatz hinreichender Menge einer concentrirten Pottaschelösung wird bewirkt, daß sich die gelösten Erdsalze, also auch das vorhandene salpetersaure Calcium und Magnesium, mit dem kohlensauren Kalium der Pottasche zu salpetersaurem Kalium und zu unlöslich sich abscheidenden kohlensauren Erden umsetzen. Das Eindampfen der hierauf geklärten Rohlauge geschieht durch Kochen in gußeisernen oder kupfernen Kesseln, wobei der sich bildende Schaum, welcher hauptsächlich organische Substanzen und kohlensaures Calcium enthält, abgenommen und in die Auslaugegefäße geschüttet wird; in Folge der

Verflüchtigung von Ammoniak fällt auch kohlensaures Magnesium und bei fortgesetzter Concentration der Lösung Gyps nieder; hierauf scheiden sich Krystalle von Kochsalz und Chlorkalium ab, ersteres zum Theil erst aus salpetersaurem Natrium und Chlorkalium gebildet. Ist die Verdampfung soweit gediehen, daß ein auf ein kaltes Blech fallender Tropfen der Lauge, wegen der weit größeren Löslichkeit des Salpeters in heißem als in kaltem Wasser, zu einer Krystallmasse erstarrt, so läßt man die heiße Flüssigkeit ruhig stehen, bis die während des Kochens ausgeschiedenen festen Stoffe sich abgesetzt haben, und gießt sie von diesen klar ab in ein hölzernes Krystallisationsgefäß, worin man sie, um die Bildung größerer, Mutterlauge einschließender Krystalle zu verhüten, bewegt, bis unter allmäliger Abkühlung die Ausscheidung kleiner spitzer Krystalle sich vollendet hat. Diese Krystalle werden von der Mutterlauge, welche noch viel Salpeter, daneben Kochsalz und auch Chlorkalium gelöst enthält, und entweder der siedewürdigen Lauge oder wenn sie zuviel färbende organische Stoffe enthält, einem neuen Salpeterhaufen beigemischt wird, getrennt, und heißen Rohsalpeter. Die Reinigung des Rohsalpeters von den ihm beigemengten 15 bis 20 Procent Kochsalz und Chlorkalium geschieht durch einen Raffinationsproceß, welcher einfach darin besteht, daß man den Rohsalpeter in möglichst wenig heißem Wasser löst, wobei der größte Theil jener Salze, besonders Kochsalz ungelöst bleibt; aus der Auflösung scheidet sich, indem man während des Erkaltens die Krystallisation wiederum durch Umrühren stört, der Salpeter in kleinen Krystallen als sogenanntes Salpetermehl ab; dieses wird durch Auswaschung mit einer concentrirten Lösung reinen Salpeters von der eingeschlossenen Kochsalz- und Chlorkaliumhaltigen Lösung befreit, und giebt an gereinigtem Salpeter gegen $^2/_3$ vom Gewichte des Rohsalpeters.

Der größte Theil des bei uns im Handel vorkommenden Salpeters wird entweder aus Ostindien bezogen, oder aus Chilisalpeter (salpetersaurem Natrium) dargestellt. Darum sind die Preise des letzteren, der uns wegen seiner Anwendung als Düngungsmaterial interessirt, bei eintretenden Kriegsrüstungen immer erhöht. Unter den Kaliumsalzen, welche dazu dienen können, durch Umsetzung mit salpetersaurem Natrium Kalisalpeter zu geben, hat sich das Chlorkalium am besten bewährt. Der dabei stattfindende Proceß ist: $NO_3\,Na + K\,Cl = NO_3\,K + Na\,Cl$. Das entstehende Chlornatrium läßt sich wegen seiner schwereren Löslichkeit leicht von dem Kalisalpeter durch Umkrystallisiren trennen. Statt des Chlorkaliums wendet man auch wohl Kalihydrat an, bei welchem Processe Natronhydrat als Nebenprodukt gewonnen wird.

§. 209. Der Kalisalpeter ist ein farbloses, luftbeständiges, scharf bitterlich kühlend schmeckendes wasserfreies Salz von 2,058 spec. Gew.; krystallisirt in langen gestreiften sechsseitigen Säulen des rhombischen Systems. Der Salpeter schmilzt unter Rothglühhitze ohne Gewichtsverlust und ohne sonstige chemische Zersetzung zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weißen grobstrahlig krystallinischen Masse erstarrt; Beimengung auch schon geringer Mengen Kochsalz oder anderer Salze beeinträchtigt das strahlig krystallinische Ansehen derselben, so daß

sich hieraus annähernd der Grad der Reinheit einer Salpeterprobe beurtheilen läßt. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zersetzt sich der Salpeter mit steigender Temperatur so, daß er unter Abgabe von Sauerstoff sich zuerst in salpetrigsaures Kalium verwandelt, bei hochgesteigerter Hitze auch der Sauerstoff und Stickstoff der salpetrigen Säure frei werden, und zuletzt nur Kali übrig bleibt. Der Salpeter löst sich bei 0° in 13,32, bei 18° in 3,62, bei 45° in 1,34, bei 97° in 0,424 Theilen Wasser; die bei 18° gesättigte Lösung hat das spec. Gewicht 1,151. Dieses spec. Gewicht ist geringer als dem arithmetischen Mittel aus demjenigen des Salpeters und des Wassers entspricht, welcher Umstand mit der beim Auflösen des Salpeters in Wasser stattfindenden bedeutenden Wärmebindung in Zusammenhang gebracht werden darf. Die durch Auflösen von Salpeter verursachte Temperaturerniedrigung wird in Indien zum Abkühlen des Trinkwassers benutzt. In Alkohol ist der Salpeter nur wenig löslich.

Die Geneigtheit des Salpeters, in der Hitze Sauerstoff abzugeben, steigert sich durch Gegenwart oxydirbarer Körper, und um so mehr, wenn zugleich Substanzen zugegen sind, welche sich mit dem Kalium verbinden. Hierauf beruhen die durch Erhitzen von Salpeter mit brennbaren Körpern hervorgerufenen mehr oder minder lebhaften Verbrennungserscheinungen, und wenn der Proceß mit rascher und reichlicher Gasentwickelung verbunden ist, die bei der Verbrennung vieler Salpetermischungen auftretenden Verpuffungs- oder Detonationseffecte. Wenn man zu Schießpulver und ähnlichen Mischungen den Kalisalpeter andern salpetersauren Salzen namentlich dem Natronsalpeter vorzieht, so hat dies hauptsächlich seinen Grund darin, daß diese Salze Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, während der reine Kalisalpeter luftbeständig ist. — Das Schießpulver ist bekanntlich ein gekörntes inniges Gemisch von Kohle, Schwefel und Salpeter, und zwar in dem Verhältniß von 75 Gewichtstheilen Salpeter (2 Molekülen), 11,5 Schwefel (1 Mol.) und 13,5 Kohle (3 Mol.). Beim Abbrennen bilden sich Kohlensäure, Stickstoff und Schwefelkalium nach der Gleichung: $2\,NO_3\,K + S + 3\,C = K_2\,S + 2\,N + 3\,CO_2$. Die Explosivgewalt erklärt sich aus der Spannkraft der beiden frei werdenden Gase, für welche außer ihrer Quantität die im Momente ihres Auftretens obwaltende Temperatur in Rechnung zu bringen ist. Von den vielerlei dem Schießpulver ähnlichen salpeterhaltigen Gemischen, welche die eine oder die andere Anwendung finden, sei hier nur dasjenige erwähnt, welches den Inhalt der Bucher'schen Feuerlöschdosen ausmacht: dasselbe besteht aus 60 bis 66 Theilen Salpeter, 30 bis 36 Schwefel und 3,5 bis 4 Kohle; angezündet und in einen geschlossenen Raum geworfen, worin eine noch nicht zu heftig entwickelte Feuersbrunst gelöscht werden soll, entwickelt die Masse schnell eine reichliche Menge schwefliger Säure, und diese kann in einzelnen Fällen durch Verdrängung des atmosphärischen Sauerstoffs das Feuer unterdrücken.

Die antiseptische Wirkung des Salpeters findet zum Einpökeln des Fleisches, welches dadurch zugleich eine röthliche Färbung erhält, An-

wendung, indem man entweder das Fleisch, ehe es die Kochsalzbeize bekommt, mit etwas pulverisirtem Salpeter einreibt, und zwar besonders in der Nähe der Knochen, oder es wird gleich mit einer aus 60 Theilen Kochsalz, 1 Theil Salpeter, 10 Theilen Zucker und 400 Theilen Wasser bereiteten Beize behandelt.

§. 210. Neutrales schwefelsaures Kalium, $SO_4 K_2$ (schwefelsaures Kali). Aus dem sehr allgemein verbreiteten Vorkommen von Schwefelkies neben Kaliumverbindungen, z. B. Feldspath, und aus der Oxydation des Schwefelkieses, wobei freie Schwefelsäure entsteht, leitet sich die Wahrscheinlichkeit her, daß ein großer Theil des schwefelsauren Kaliums, welches theils für sich, theils als Bestandtheil des Alauns in vielen Gebirgsarten enthalten ist, auf diese Weise primär entstanden sei. Aber auch zu seiner Bildung aus andern schwefelsauren und Kaliumsalzen liegen häufig Material und Bedingung der entsprechenden Umsetzung jener Salze vor. Wenn in den Wasserauszügen von Gebirgsarten und Erdgemischen, ebenso in den natürlichen Wässern, in Pflanzensäften etc. Schwefelsäure und Kali gefunden werden, so ist bei der Zusammenstellung der analytischen Resultate das Kali als mit einer ihm zukommenden Menge von Schwefelsäure verbunden zu berechnen, sofern die Quantität der letzteren hierzu ausreicht, oder wenn weniger Schwefelsäure da ist, berechnet man sie als Kaliumsalz und das übrige Kalium als an andere Säuren resp. Chlor gebunden, indem man dem Grundsatze folgt, zunächst immer stärkste Säuren und stärkste Basen einander zuzutheilen. Nadelförmig krystallisirt oder als rindenartiger Ueberzug kommt schwefelsaures Kalium in manchen Laven und an der Kratermündung des Vesuvs vor. Meistens ist es, wo es sich in der Natur findet, von anderen Salzen begleitet. Der Gehalt des Meerwassers an schwefelsaurem Kalium kann durchschnittlich zu $1/_{30}$ bis $1/_{20}$ von der darin enthaltenen Kochsalzmenge angenommen werden. Sehr wechselnd ist das Verhältniß des schwefelsauren Kaliums zu den übrigen Salzen in den Soolwässern und im Steinsalz. Ueber die Zusammensetzung dieser Gemische ist beim Kochsalz das Nähere nachzusehen; hier sei nur an das Vorkommen von schwefelsaurem Kalium in den wegen ihres Gehaltes an Chlorkalium bereits erwähnten und durch beide Salze zu großer technischer und landwirthschaftlicher Bedeutung gelangten Abraumsalzen über dem Staßfurter Steinsalzlager erinnert: in diesen Salzgemischen beträgt der Gehalt an schwefelsaurem Kalium bis zu 3,5 Procent, und läßt sich durch einen einfachen Proceß, welcher einen großen Theil der leichter löslichen Salze daraus entfernt, über 20 Procent steigern, so daß Fabrikate dieser Art zu landwirthschaftlicher Verwendung sehr billig verkauft werden. Hierbei erinnern wir uns zugleich an die Gewinnung des schwefelsauren Kaliums als Nebenprodukt von der Reinigung der Pottasche, von der Verarbeitung der Mutterlaugen des Meerwassers und der Salzsoolen, von der Verdampfung der Kali- und Varec-Sodalaugen, und von der Verwendung des Kalisalpeters zur Salpetersäure- und Schwefelsäurefabrikation; das hierbei erhaltene saure schwefelsaure Kalium wird entweder durch Neutralisation mit Pottasche oder durch Glühen in neutrales Salz verwandelt.

Auch aus Feldspath hat man das Salz dargestellt. — Von dem in den Pflanzensäften enthaltenen Kali ist der an Schwefelsäure gebundene Theil in dieser Verbindungsform aus dem Boden aufgenommen, und geht als löslicher Bestandtheil der Asche in die Pottasche über. Während in den Pflanzen der Gehalt an schwefelsaurem Kalium sich in Folge der Verwendung der Schwefelsäure zu organischen Schwefelverbindungen und des Kaliums zu anderweitigen Kaliumsalzen vermindert, beobachten wir im Thierkörper eine Vermehrung des schwefelsauren Kaliums: die aus dem Schwefel der umgesetzten Albuminate und sonstigen schwefelhaltigen organischen Verbindungen gebildete Schwefelsäure findet sich zum größten Theile im Harn an Kalium gebunden wieder. Aus dem Harn kommt das Salz durch den Dünger wieder in den Boden.

Das schwefelsaure Kalium enthält kein Krystallwasser, sondern nur mechanisch zwischen den Krystallamellen eingeschlossenes Wasser, welches, indem es beim Erhitzen des Salzes dampfförmig wird, bewirkt, daß das Salz verknistert. Es bildet harte farblose rhombische Krystalle von 2,662 spec. Gewicht, schmilzt in der Glühhitze; schmeckt schwach salzig und etwas bitter. 1 Theil des Salzes löst sich bei 18,75° C. unter geringer Wärmebindung in 9,3 Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,0798 spec. Gewicht. In Kalilauge von 1,35 spec. Gewicht, desgleichen in Alkohol ist es unlöslich. Durch Glühen mit $^1/_3$ Kohle wird es zu Einfach-Schwefelkalium. Die meisten stärkeren Säuren entziehen ihm die Hälfte des Kaliums und verwandeln es in das saure Salz.

§. 211. Saures schwefelsaures Kalium, SO_4 HK. Dieses Salz findet sich als Mineral unter dem Namen Misenit in einer Tuffgrotte am Hafen von Miseno als feinfasrige glänzende Masse. Hauptsächlich wird es als Nebenprodukt bei der Darstellung der Salpetersäure gewonnen; auch erhält man es durch Erhitzen von 13 Theilen des neutralen Salzes mit 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure. Wird das neutrale Salz heiß mit einer concentrirten Säure behandelt, so scheidet sich beim Erkalten das saure Salz in rhombischen Krystallen ab. Beim Erstarren des geschmolzenen Salzes bilden sich monokline Krystalle. Das spec. Gewicht des Salzes ist = 2,163; bei 197° schmilzt es; unterhalb der Glühhitze wird es nicht zersetzt, in der Glühhitze verwandelt es sich unter Abgabe von Wasser zuerst in pyroschwefelsaures Kalium $S_2O_7K_2$, bei weiterem Erhitzen spaltet es sich in das neutrale Salz und Schwefelsäure, welche dabei theilweise in Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoff zerfällt. Es löst sich in ungefähr der Hälfte seines Gewichtes kochendem Wasser; die Auflösung schmeckt und reagirt stark sauer; beim Erkalten erstarrt sie zu einer nadligen Krystallmasse. Aus einer verdünnten Lösung krystallisirt neutrales Salz.

Für analytische Zwecke findet das saure schwefelsaure Kalium mehrfache Anwendung: um nämlich geglühtes Eisenoxyd, Thonerde, überhaupt basische Oxyde, welche sich in wässerigen Säuren schwer lösen, dadurch löslich zu machen, daß man sie in einem Platingefäße mit diesem Salze zusammenschmilzt. In gleicher Weise benutzt man das Salz, um Thon und verschiedene andere Silicate aufzuschließen.

§. 212. Phosphorsaures Kalium. Aus dem reichen Gehalte der Asche aller Pflanzensamen an phosphorsaurem Kalium dürfen wir folgern, daß dasselbe an den chemischen Vorgängen beim Keimungsproceß einen wichtigen und wesentlichen Antheil habe. Etwas Näheres aber auszusagen über die Art seines Eingreifens in den organisch-chemischen Vorgang bei der Bildung der ersten Blatt- und Wurzelorgane, fehlt uns jeder Anhalt; wir kennen nicht einmal die Verbindungsform, in welcher es dem lebenden Samen angehört, können sie wenigstens aus der Zusammensetzung der Asche nicht entnehmen, da durch die Einäscherung das Verhältniß des Kaliums zur Phosphorsäure mehr oder weniger alterirt wird, wenn das Kalium des aus Kaliumsalzen organischer Säuren bei der Einäscherung zunächst entstehenden kohlensauren Kaliums, unter Ausscheidung der Kohlensäure, von ursprünglich vorhandenem ein- oder zweibasisch phosphorsaurem Kalium gebunden wird. Unter allen Stoffen, von welchen man als Zusätze zur Saat oder als sogenannte Samenbeize einen Erfolg für größere Kräftigung der jungen Pflanzen erwartet, dürfte phosphorsaures Kalium, etwa $^1/_2$ Procent vom Gewichte des Samens betragend, vorzugsweise zu Versuchen einladen. — Im Thierkörper gehört phosphorsaures Kalium zu den constanten und darum für wesentlich zu haltenden unorganischen Bestandtheilen der Gewebe, und findet sich besonders in den Blutkörperchen, im Eidotter und im Fleische. Die Blutkörperchen betreffend beträgt der Gehalt derselben an phosphorsaurem Kalium über 0,25 Procent, während das Blutplasma ungefähr ebenso viel phosphorsaures Natrium und gar kein phosphorsaures Kalium enthält. Das dem Thierkörper durch die Nahrung zugeführte phosphorsaure Kalium wird als solches nicht wieder abgeschieden: die Entleerungen enthalten nur Produkte der Umsetzung desselben mit anderen Salzen; im Harn der Omnivoren und Fleischfresser ist die Phosphorsäure hauptsächlich an Natrium gebunden, in den Excrementen der Pflanzenfresser an Calcium und Magnesium.

Die gewöhnliche Phosphorsäure bildet ihrer dreibasischen Natur nach drei Kaliumsalze. Das neutrale phosphorsaure Kalium $PO_4\ K_3$ bildet sich beim Glühen eines der andern beiden Salze oder freier Phosphorsäure mit einer hinreichenden Menge Kalis oder kohlensauren Kaliums, wobei aus letzterem eine entsprechende Menge Kohlensäure frei wird. Das Produkt ist eine weiße Masse; schmilzt in schwacher Glühhitze zu einem klaren Glase, welches beim Erkalten undurchsichtig wird; löst sich leicht in Wasser. Das einfach-saure Salz $PO_4\ HK_2$ ist nicht genau bekannt. Das zweifach-saure phosphorsaure Kalium $PO_4\ H_2\ K$ entsteht beim Vermischen einer Lösung von kohlensaurem Kalium mit Phosphorsäure bis zur stark sauren Reaction. Beim Abdampfen der so dargestellten Lösung erhält man das Salz in großen farblosen Krystallen des quadratischen Systems, welche stark sauer schmecken und in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind.

Das neutrale pyrophosphorsaure Kalium $P_2\ O_7\ K_4 + 3H_2O$ stellt man dar, indem man eine alkoholische Kalilösung bis zu schwach saurer Reaction mit Phosphorsäure versetzt und dann noch so lange

Alkohol hinzufügt, als noch eine Fällung eintritt. Der abgeschiedene syrupförmige Niederschlag wird nach dem Trocknen geglüht, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die Lösung verdunstet, wobei sie zu einer weißen strahligen Krystallmasse erstarrt, welche in Wasser leicht löslich ist. — Das saure pyrophosphorsaure Kalium $P_2 O_7 H_2 K_2$ scheidet sich aus der essigsauren Lösung des neutralen Salzes durch Zusatz von Alkohol als syrupdicke Flüssigkeit aus, welche, nachdem sie mit Alkohol gewaschen über Schwefelsäure gestellt ist, nach einigen Tagen zu einer weißen zerfließlichen Masse erstarrt; die Auflösung reagirt sauer.

Metaphosphorsaures Kalium, $PO_3 K$, bildet sich beim Schmelzen von zweifach-saurem phosphorsaurem Kalium und stellt eine undurchsichtige wenig lösliche Masse dar.

§. 213. Kieselsaures Kalium. In Verbindung mit kieselsaurem Aluminium macht kieselsaures Kalium einen Bestandtheil des Feldspaths und Glimmers, also derjenigen Mineralien aus, welche theils selbst, theils in ihren Verwitterungsprodukten an der Constituirung der festen Erdrinde in weitester Ausdehnung betheiligt sind. Jene Verbindungen, gleichwie überhaupt die kalihaltigen Doppelsilicate, haben für die organische Schöpfung, welche mit ihrer Nahrung auf die Erzeugnisse des Festlandes und der süßen Wässer angewiesen ist, die hohe Bedeutung eines kaliliefernden Materials, und zugleich läßt sich ein großer Theil der im Boden und den Gewässern vorkommenden löslichen Kieselsäure auf den Ursprung aus ihnen zurückführen. — Ob überall da, wo wir in einem natürlichen Wasser oder in dem Wasserauszuge von Erden Kieselsäure neben Kaliumsalzen, insbesondere neben kohlensaurem Kalium gelöst finden, das Vorhandensein von kieselsaurem Kalium anzunehmen sei, hängt hauptsächlich von dem Verhältniß der freien Kohlensäure ab: beträgt dieselbe mehr, als ausreichend, um mit dem vorhandenen Kalium, welches an keine stärkere Säure gebunden ist, saures kohlensaures Kalium zu bilden, so ist es wohl richtiger anzunehmen, daß die vorhandene Kieselsäure im freien Zustande sich gelöst befinde, während bei weniger Kohlensäure nicht nur neben kohlensaurem, sondern selbst neben saurem kohlensaurem Kalium kieselsaures Kalium vorhanden sein könne. In den Gräsern und andern durch Kieselsäuregehalt ausgezeichneten Pflanzen ist die Kieselsäure niemals anders als im freien Zustande enthalten. Wenn die Asche solcher Pflanzen kieselsaures Kalium enthält, so ist dies immer nur Resultat der bei der Einäscherungshitze stattgefundenen Einwirkung von kohlensaurem Kalium auf die Kieselsäure.

Das Kalium verbindet sich in den verschiedensten Verhältnissen mit Kieselsäure; krystallisirte Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung sind nicht bekannt. Die kalireicheren Verbindungen sind in Wasser löslich und durch Säuren leicht zersetzbar; mit zunehmendem Kieselsäuregehalte vermindert sich die Schmelzbarkeit, Löslichkeit und Zersetzbarkeit durch Säuren, so daß das Produkt des Zusammenschmelzens von 1 Theil kohlensaurem Kalium und 3 Theilen Kieselsäure höchst strengflüssig, in Wasser ganz unlöslich und durch Säuren nur unvollkommen zersetzbar ist. Die geschmolzenen Kaliumsilicate sind farblose, glasartige amorphe

Massen. Die in Wasser löslichen nennt man Kaliwasserglas. Vorschriften zur Darstellung von Wasserglas und Anleitung zu verschiedenem technischem Gebrauche desselben gab zuerst Fuchs, weshalb das Präparat auch nach ihm benannt wurde, bis die Fabrikation und Anwendung sich auch auf das Natriumsilicat ausdehnte, und Methoden der Darstellung auf nassem Wege, nämlich durch Auflösen von Kieselsäurepulver (Kieselpanzern von Diatomeen 2c.) in heißer Aetzlauge, auch wohl unter erhöhtem (die Steigerung der Temperatur gestattendem) Druck Eingang fanden. Das Fuchs'sche Wasserglas, auf 1 Th. Kali ungefähr 2,5 Kieselsäure enthaltend, wird nach folgender Vorschrift bereitet: 15 Theile Quarzpulver werden mit 10 Theilen Pottasche und 1 Th. Kohle (welche die Zersetzung und Austreibung der in der Pottasche enthaltenen Schwefelsäure bewirken soll) zusammengeschmolzen, bis die Masse glasig homogen ist, die pulverisirte Masse mit der 5fachen Menge Wasser gekocht, worin sie sich, wenn Kalkerde, Thonerde 2c. ausgeschlossen waren, innerhalb 4 Stunden löst; darauf wird diese oder die durch Sättigen von wässerigem Kali mit Kieselgallerte dargestellte Lösung zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Produkt enthält 12 Procent Wasser, ist farblos, durchsichtig, spröde, von muschligem Bruch, weicher als Glas, schmeckt und reagirt alkalisch, hält sich, außer sofern es zufällig beigemengte auswitternde andere Kaliumsalze enthält, an der Luft unverändert, schmilzt bei starkem Erhitzen, indem es unter Aufblähen das Wasser verliert, zu einem klaren Glase; durch verdünntere Säuren wird es unter Abscheidung der Kieselsäure leichter als durch concentrirte zersetzt; in kaltem Wasser löst es sich nur sehr langsam, leicht in kochendem. Die concentrirte 28 Procent trocknes Wasserglas enthaltende Lösung ist etwas trübe, syrupdick, klebrig, von 1,25 spec. Gewicht. Durch Abdampfung bis zu einem gewissen Grade wird sie zähe, trocknet auf feste Oberflächen gestrichen zu einem glänzenden Firniß ein, welcher durch Abschließen der Luft Schutz gegen Atmosphärilien, bei verbrennlichen Gegenständen gegen Feuersgefahr gewährt. Die verdünnte Lösung wird durch die atmosphärische Kohlensäure zersetzt, die concentrirte fast gar nicht. Wässerige Säuren scheiden aus der Lösung des Wasserglases steife Kieselgallerte ab; dies geschieht auch durch kohlensaure Alkalien, Chlorkalium, Chlornatrium und Salmiak. Die alkalischen Erden und andere stark basische Metalloxyde geben damit Fällungen, welche aus einer Verbindung der Erde 2c. mit der Kieselsäure und einem Theile des Alkalis bestehen. Die löslichen Salze der Erden und schweren Metalloxyde zersetzen sich mit kieselsaurem Kalium so, daß unlösliche kieselsaure Verbindungen der betreffenden Basis entstehen, welche etwas Kali innig gebunden enthalten, während lösliches Kaliumsalz der Säure des Erd- resp. Metallsalzes entsteht. Zu den in Kalilauge löslichen Basen, welche aus ihrer alkalischen Lösung durch kieselsaures Kalium gefällt werden, gehört die Thonerde, diese kann dadurch von Phosphorsäure, womit sie verbunden war, getrennt werden; aus demselben Grunde bleibt auch, wenn die durch Schmelzen eines Thonerdesilicates mit überschüssigem Aetzkali oder kohlensaurem Kalium erhaltene Masse mit Wasser behandelt wird, die Thonerde als durch Säuren leicht zersetzbare neu-

gebildete Kieselsäureverbindung größtentheils ungelöst. — Das Wasserglas findet vielfache Anwendung in der Technik.

§. 214. **Chlorsaures Kalium**, $Cl\,O_3\,K$. Dieses uns schon als Material zur Darstellung von Sauerstoff bekannte Salz bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf wässeriges Kali oder kohlensaures Kalium. Im Großen stellt man es dar, indem man ein breiartiges wässeriges Gemisch von 1 Th. Chlorkalium und 3 Th. Kalkhydrat mit Chlor sättigt und zum Sieden erhitzt; aus dem Filtrat krystallisirt chlorsaures Kalium, während Chlorcalcium gelöst bleibt; auch sättigt man 50—60° warme Kalkmilch mit Chlorgas und zersetzt das dabei neben Chlorcalcium gebildete chlorsaure Calcium mit einer ausreichenden Menge Chlorkalium.

Das chlorsaure Kalium krystallisirt in farblosen dünnen Tafeln des monoklinen Systems, welche, wenn sie sich aus einer erkaltenden Auflösung ausscheiden, die Farben der dünnen Blättchen zeigen. Es ist wasserfrei, luftbeständig, schmeckt herbe, salpeterähnlich; 100 Th. Wasser lösen bei 0° 3,3 Th., bei 15° 6 Th., bei 104° (dem Siedepunkte der heiß gesättigten Lösung) 60 Th. des Salzes auf. Weingeist von 83 Procent löst bei 16° $^1/_{120}$ seines Gewichtes. Es schmilzt bei 334° und zersetzt sich bei 352° in Sauerstoff, Chlorkalium und überchlorsaures Kalium. Wird die Erhitzung weiter fortgesetzt, so entweicht aller Sauerstoff und es bleibt nur Chlorkalium zurück. Werden dem chlorsauren Kalium andere Körper beigemengt, unter denen sich außer Braunstein und Kupferoxyd besonders Kobaltoxyd wirksam erweist, so beginnt die Sauerstoffentwickelung schon bei 260 bis 270° und verläuft weit regelmäßiger als beim Erhitzen des reinen Salzes. Da das chlorsaure Kalium so sehr geneigt ist, seinen Sauerstoff abzugeben, so überträgt es denselben leicht an oxydirbare Körper und bringt dadurch Oxydationswirkungen hervor, welche in ihren Erscheinungen und Produkten je nach der Natur der betreffenden Stoffe und nach den obwaltenden Bedingungen verschieden, und bei trocknen Gemischen meistens von lebhaften Verbrennungs- oder Detonationserscheinungen begleitet sind. Durch starke Reibung oder durch Schlag mit dem Hammer auf harter Unterlage giebt ein Gemisch von chlorsaurem Kalium mit Schwefel, Arsen, Phosphor, Schwefelantimon, Zucker &c. heftige von Feuererscheinung begleitete Detonation, welche, wenn der Versuch mit mehr als kleinen Mengen angestellt wird, dem Experimentator gefährlich werden kann, und daher große Vorsicht nöthig macht; namentlich ist beim Mischen von chlorsaurem Kalium mit solchen Stoffen darauf zu halten, daß das Salz für sich allein fein gerieben und das Pulver mit der pulverförmigen brennbaren Substanz unter sorgfältiger Vermeidung aller Reibung gemengt werde, auch solche Gemische vor Einwirkung des directen Sonnenlichtes geschützt werden, da dieses die Zersetzung veranlassen kann. Der lebhaften Verbrennungserscheinungen, welche die durch Erhitzung jener Gemische eingeleitete Zersetzung begleiten, und welche man u. a. sehr schön beobachtet, wenn in schmelzendes chlorsaures Kalium Holzstücke, Kohle u. dgl. hineingeworfen werden, ist beim Sauerstoff schon gedacht. Bleioxyd wird durch schmelzendes chlorsaures Kalium in Bleisuperoxyd verwandelt; Braunstein

mit Kalihydrat und chlorsaurem Kalium erhitzt giebt mangansaures Kalium. Jod und chlorsaures Kalium erhitzt geben jodsaures Kalium, welches mit unzersetztem Salz und dem gebildeten Chlorkalium zurückbleibt, während Chlorjod entweicht.

Außer der chemischen Verwendung des chlorsauren Kaliums zur Sauerstoffbereitung, im Gemenge mit Salzsäure oder Salpetersäure zur Zerstörung von organischen Stoffen in Gemischen, worin unorganische Gifte aufgesucht werden sollen, oder deren gesammten Schwefelgehalt man bestimmen will, oder um Cellulose zu isoliren 2c., dient das Salz auch für verschiedene technische Zwecke, insbesondere bei der Feuerwerkerei. Eine ausgezeichnete bengalische Flamme erhält man z. B. durch ein Gemisch von 40 Th. salpetersaurem Strontium, 6 Th. chlorsaurem Kalium, 13 Th. Schwefelblumen und 2 Th. Kohle.

§. 215. Ueberchlorsaures Kalium, $Cl\,O_4\,K$. Die Darstellung dieses Salzes geschieht am einfachsten durch langsames und mäßiges Erhitzen von chlorsaurem Kalium, bis die anfangs dünnflüssige Masse zähflüssig geworden ist; durch Auflösen und Umkrystallisiren ist es leicht, das schwerlösliche überchlorsaure Kalium von dem leicht löslichen Chlorkalium zu trennen; die Ausbeute beträgt gegen 60 Procent des Rückstandes. Auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Kalium erhält man diese Verbindung.

Das überchlorsaure Kalium krystallisirt wasserfrei in farblosen rhombischen Säulen, schmeckt schwach salzig kühlend, löst sich in 65 Theilen Wasser von 15°, in ungefähr 6 Theilen kochendem Wasser, nicht in Alkohol. Ueber 400° erhitzt zersetzt es sich in Sauerstoff und Chlorkalium. Mit Schwefel, Zucker oder anderen brennbaren Körpern gemengt, detonirt es heftig durch Schlag oder Stoß. Schwefelsäure treibt daraus bei 137° die Ueberchlorsäure aus. Salzsäure zersetzt es nicht. Die Verbrennungserscheinungen, welche es beim Erhitzen mit brennbaren Körpern verursacht, sind nach Maßgabe seines größeren Sauerstoffgehaltes noch lebhafter als die durch chlorsaures Kalium bewirkten.

Das unterchlorigsaure Kalium $Cl\,O\,K$ ist nur in Lösung bekannt, welche durch Ausfällen einer Chlorkalklösung mit kohlensaurem Kalium erhalten wird. Beim Abdampfen der Lösung zersetzt sich die Verbindung. Die Lösung wirkt stark bleichend. Die als Bleichmittel bekannten Flüssigkeiten, wie Eau de Javelle etc., welche durch Einleiten von Chlor in die Lösung von Aetzkali oder kohlensaurem Kalium erhalten werden, enthalten neben unterchlorigsaurem Kalium Chlorkalium und freie unterchlorige Säure.

Das Natrium.

Zeichen: Na, Atomgewicht = 23.

§. 216. Erst im vorigen Jahrhundert gelang es Duhamel und später Marggraf, nachzuweisen, daß im Kochsalz ein vom Kali ver-

schiedenes Alkali enthalten sei. Ueber das Vorkommen dieses Alkalis hatte Duhamel schon die wichtige Wahrnehmung gemacht, daß kleine Mengen desselben im Harn und Blute, größere in der Asche der Seestrandspflanzen enthalten seien, und später fand er, daß in diesen Pflanzen neben Natron Kali vorkomme, und letzteres darin vorherrsche, wenn sie im Binnenlande cultivirt werden. Erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts wurde das Vorhandensein des Natrons, welches bis dahin als Mineralsubstanz nur im Kochsalz, in der natürlichen Soda und im Borax bekannt gewesen war, auch als Bestandtheil des Basaltes und anderer felsiger Mineralien nachgewiesen. Die Entdeckung des Natriummetalls schloß sich unmittelbar an die von H. Davy durch Elektrolyse bewirkte Darstellung des Kaliums an.

Das Vorkommen von Natriumverbindungen ist im vorzüglichsten Grade repräsentirt durch das Kochsalz, diesen Hauptbestandtheil unter den festen Substanzen des Meerwassers und als Steinsalz mächtige Gebirgsmassen bildend. Von den Natriumsalzen sind kohlensaures, schwefelsaures und salpetersaures Natrium theils massenhaft an verschiedenen Orten der Erde angehäuft, theils in kleineren Mengen sehr allgemein verbreitet. Auch unter den an der Bildung fester Felsarten mehr oder minder umfangreich betheiligten Silicat-Mineralien ist Natron als ein keineswegs seltener Bestandtheil, und noch häufiger als substituirender Begleiter des Kalis vertreten, so daß von diesem Ursprunge sich herleitende Natriumverbindungen auch in den Verwitterungsmassen, in lehmigen und sandigen Erdgemischen, im gewöhnlichen Erdboden und in den Quellwässern allgemein verbreitet sind. Ihr Vorkommen in den Pflanzen leitet sich hieraus her, wenn diese auch von den ihnen an ihrem Standorte dargebotenen Kalium- und Natriumverbindungen jene sich vorzugsweise aneignen; nur da, wo die Natriumverbindungen weit überwiegen, wie im Meerwasser, in der Nähe von Soolquellen 2c. spricht sich dies in den Aschenbestandtheilen der Vegetation hervortretend aus, so daß der eingedampfte Wasserauszug der Asche der dabei immerhin noch kalihaltigen Pflanzen der sogenannten Salzflora reich an Natriumverbindungen ist. Im Thierkörper haben Natriumverbindungen einen wichtigen Antheil an dem vitalen Stoffumsatze, wenn auch die früher gehegte Ansicht, daß dieselben reichlicher als Kaliumverbindungen darin zurückgehalten werden, und gewissermaßen für den thierischen Organismus das Bedürfniß nach Natrium ebenso vorwaltend bezeichnend sei, als für denjenigen der Binnenlandspflanzen das Kali, hat berichtigt werden müssen, wie bei anderer Gelegenheit bereits näher dargelegt ist.

Die Darstellung des Natriummetalls geschieht nach denselben Principien wie diejenige des Kaliums: es dient dazu ein inniges Gemenge von Kohle und kohlensaurem Natrium, dem man, um das Schmelzen zu verhindern, zweckmäßig kohlensaures Calcium zusetzt.

Eigenschaften. Das Natrium erscheint auf frischer vor Oxydation geschützter Schnittfläche schön silberweiß, metallisch glänzend; spec. Gew. bei $15^0 = 0{,}972$; unter 0^0 ist es hart, von krystallinischer Beschaffenheit; von 0^0 an geht es mit Steigerung der Temperatur durch den Zustand

der Dehnbarkeit in denjenigen der Plasticität, sodann Weichheit über, bis es bei 95,6° schmilzt; bei Rothglühhitze kocht es, der Dampf ist farblos; es leitet gut Wärme und Elektricität. Legirungen von Kalium und Natrium sind schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Der glühende Dampf des Natriums und seiner Verbindungen erzeugt im Spectrum eine gelbe, der Frauenhoferschen Linie D des Sonnenspectrums entsprechende Linie, und zwar so intensiv, daß die kleinsten Mengen desselben einer nicht leuchtenden Flamme die charakteristische gelbe Färbung ertheilen, und hieran durch spectralanalytische Beobachtung sich Natriumverbindungen allenthalben in der Natur verbreitet zu erkennen geben. In seinem chemischen Verhalten zeigt das Natrium die größte Aehnlichkeit mit dem Kalium, und kann dasselbe, wenn auch seine Affinität zum Sauerstoff, Chlor ꝛc. geringer ist, zur Hervorbringung kräftiger Reductionswirkungen ersetzen. Ebenso zeigen seine Verbindungen in ihrer Zusammensetzung die größte Analogie mit den entsprechenden Kaliumverbindungen, wenn auch in den physikalischen Eigenschaften manche Abweichungen vorkommen; es ist in dieser Beziehung an die Zerfließlichkeit des kohlensauren Kaliums gegenüber dem entgegengesetzten Verhalten des kohlensauren Natriums, an die Unlöslichkeit des antimonsauren Natriums und die Schwerlöslichkeit des Kaliumplatinchlorids gegenüber dem Löslichkeitsverhältnisse des antimonsauren Kaliums resp. Natriumplatinchlorids zu erinnern.

Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff und Hydroxyl.

§. 217. Die Affinität des Natriums zum Sauerstoff ist, wenn auch derjenigen des Kaliums nachstehend, doch so groß, daß das Metall, um vor Oxydation geschützt zu sein, bei Abschluß der Luft und außer Berührung mit sauerstoffhaltigen, wenigstens flüssigen, Verbindungen aufbewahrt werden muß; es gilt in dieser Beziehung das vom Kalium Gesagte. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser so lebhaft, daß seine mit reichlicher Wärmeentwickelung verbundene Oxydation, wobei das gebildete Oxyd sich im Wasser löst und Wasserstoff frei wird, durch vorausgegangene Legirung des Metalls mit Quecksilber gemäßigt werden muß, um gefahrlos zu sein und genau beobachtet werden zu können. Wird ein Stück Natrium auf Wasser geworfen, so zeigt es ein ähnliches Verhalten wie Kalium, es fehlt nur die Feuererscheinung, da die Wärmeentwickelung nicht groß genug ist, um bei der stark abkühlenden Wirkung des in jedem Momente neu hinzutretenden Wassers eine Steigerung der Temperatur bis zur Glühhitze zu gestatten. Letzteres ist der Fall, wenn man es veranstaltet, daß das Metall bei Berührung mit dem Wasser den Ort nicht wechselt, und seine Einwirkung sich auf die kleine Menge des damit in Berührung befindlichen Wassers beschränkt, indem man das Natriumstück auf Papier legt oder auf Wasser wirft, welches durch arabisches Gummi zähflüssig gemacht ist; man beobachtet alsdann eine Verbrennungserscheinung mit gelber Flamme. Wir kennen vom Natrium

dieselben Sauerstoffverbindungen wie vom Kalium. Das **Natriumoxyd** oder **Natron** Na_2O verhält sich ganz dem Kaliumoxyd ähnlich und wird auf ähnliche Weise erhalten.

§. 218. **Natriumhydroxyd, Natronhydrat, Aetznatron,** als unreine Handelswaare **Seifenstein,** $NaOH$. Es wird in ganz analoger Weise dargestellt wie das Kalihydrat, aus kohlensaurem Natrium mittelst Kalk, oder, wenn es ein ganz reines Präparat sein soll, aus schwefelsaurem Natrium mittelst Bariumhydroxyd. Da das zu technischer Verwendung dienende Aetznatron nicht rein zu sein braucht, so genügt dazu die ungereinigte Soda des Handels, welche nicht frei ist von Kochsalz, schwefelsaurem oder auch unterschwefligsaurem Natrium. Aus dem unreinen, außer den eben genannten Beimischungen noch kohlensaures Natrium, Kieselsäure, Thonerde rc. enthaltenden Seifenstein wird im Großen ein ziemlich reines Produkt erhalten, indem man ihn in gußeisernen Kesseln schmilzt, das an die Oberfläche kommende Schaumgemisch von kohlensaurem Natrium und andern Salzen abnimmt, die flüssige Masse eine Nacht hindurch im Dunkelrothglühen erhält und am andern Morgen den klaren Theil von den am Boden und an der Wand des Kessels in blumenkohlartigen Krystallmassen abgesetzten Verunreinigungen (kieselsaurem Aluminium, Kochsalz, schwefelsaurem Natrium, etwas Kalk rc.) als fertiges Produkt abschöpft.

Das Natronhydrat ist, aus dem geschmolzenen Zustande erstarrt, eine weiße Masse von fasrig- und blättrig-krystallinischer Struktur, die einzelnen Krystallblätter um so mehr durchscheinend, je reiner sie sind. Sein spec. Gewicht beträgt ungefähr = 2,0. Es schmilzt schon unter der Rothglühhitze, verdampft beim Rothglühen, jedoch nicht so leicht als Kalihydrat. In den ätzenden alkalischen Eigenschaften verhält es sich ähnlich dem Kalihydrat; beide verhalten sich gegen manche oxydirbare Substanzen so, daß letztere an die Stelle des Wasserstoffs treten, welcher entweder frei wird oder mit etwa zugleich vorhandenem Stickstoff als Ammoniak entweicht. Dieses Verhalten ist besonders von Interesse in Bezug auf Kohle und deren Verbindungen mit Wasserstoff und Stickstoff oder Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, also stickstoffhaltige organische Substanzen, da sich hierauf ein für die elementaranalytische Untersuchung anwendbares Princip der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs derselben gründet (die Varrentrapp-Will'sche Methode); um der Masse die gehörige Lockerheit zu geben, ferner um das Zusammenschmelzen mit dem als Erhitzungsapparat dienenden Glasrohre zu verhüten rc., wendet man statt des reinen Natronhydrats ein Gemisch desselben mit 3 Th. Kalk an; aus dem erhitzten Gemenge dieses Natronkalkes mit der zu untersuchenden Substanz entweicht mit mehr oder weniger freiem Wasserstoff der Stickstoff als Ammoniak und wird von der in der Vorlage befindlichen sauren Flüssigkeit gebunden, der Kohlenstoff bleibt als Kohlensäure beim Natron.

Das Natronhydrat hat Neigung, noch eine gewisse Menge Wasser chemisch zu binden, weshalb es sich unter starker Wärmeentwickelung im Wasser löst. Kühlt man eine sehr concentrirte Natronlösung bis auf 0°

ab, so scheiden sich allmälig Krystalle von der Zusammensetzung $NaOH + 3\frac{1}{2} H_2O$ ab, welche schon bei + 6° schmelzen und schnell Kohlensäure, langsamer Wasser aus der Luft anziehen. — Durch Anziehen von Wasser aus der Luft wird das Natronhydrat feucht und zerfließt, die zerflossene Masse wird aber alsbald wieder fest in Folge der Bindung atmosphärischer Kohlensäure.

Die wässerige Lösung des Aetznatrons, die Natronlauge, ist eine farblose ätzende Flüssigkeit, welche in ihren chemischen Wirkungen auf organische und unorganische Körper sich der Kalilauge ähnlich verhält. 100 Theile Wasser lösen bei 18° 60,35 Theile Natronhydrat, was 41,40 Theilen Natron entspricht, bei 32° 72,91 Natronhydrat = 45,72 Natriumoxyd, bei 55° 100 Hydrat = 63,53 Natriumoxyd, bei 70° 116,75 Hydrat = 71,98 Natriumoxyd, bei 80° 127,02 Hydrat = 78,3 Natriumoxyd. — Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung hat das spec. Gewicht 1,5, siedet bei 130° und enthält 36,8 Procent Natron. Das Verhältniß des specifischen Gewichtes einer Natronlauge zur Concentration ergiebt sich aus folgender von Tünnermann entworfenen Tabelle; dieselbe gilt für 15° C.

Spec. Gew.	Procente Na_2O	Spec. Gew.	Procente Na_2O	Spec. Gew.	Procente Na_2O	Spec. Gew.	Procente Na_2O
1,4285	30,220	1,3198	22,363	1,2392	15,110	1,1042	7,253
1,4193	29,616	1,3143	21,894	1,2280	14,506	1,0948	6,648
1,4101	29,011	1,3125	21,758	1,2178	13,901	1,0855	6,044
1,4011	28,407	1,3053	21,154	1,2058	13,297	1,0764	5,440
1,3923	27,802	1,2982	20,550	1,1948	12,692	1,0675	4,835
1,3836	27,200	1,2912	19,945	1,1841	12,088	1,0587	4,231
1,3751	26,594	1,2843	19,341	1,1734	11,484	1,0500	3,626
1,3668	25,989	1,2775	18,730	1,1630	10,879	1,0414	3,022
1,3586	25,385	1,2708	18,132	1,1528	10,275	1,0330	2,418
1,3505	24,780	1,2642	17,528	1,1428	9,670	1,0246	1,813
1,3426	24,176	1,2578	16,923	1,1330	9,066	1,0163	1,209
1,3349	23,572	1,2515	16,319	1,1233	8,462	1,0081	0,604
1,3273	22,967	1,2453	15,714	1,1177	7,857	1,0040	0,302

Selbstverständlich hat diese Tabelle nur Anwendung für reine Natronlösungen. Zur Prüfung von Laugen, welche zugleich kohlensaures Natrium, Kochsalz, schwefelsaures Natrium ꝛc. enthalten, sind Methoden, welche auf chemischen alkalimetrischen Principien beruhen, anzuwenden. Die Prüfung geschieht auf dieselbe Weise wie die der Kalilauge.

§. 219. In Betreff der Verbindungen des Natriums mit Stickstoff, desgleichen mit Schwefel und Phosphor darf auf die beim Kalium besprochenen correspondirenden Verbindungen Bezug genommen werden, da sie diesen in der Entstehungsweise und den Eigenschaften mehr oder minder ähnlich sind.

Natriumamid, $NaNH_2$, d. i. ein Ammoniak, worin eines der drei Wasserstoffatome durch Natrium vertreten ist, erhält man als eine

beim Entstehen flüssige grünblaue, beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrende röthlich olivengrüne Masse, wenn man zu erhitztem Natrium, welches sich in einem mit trockenem Wasserstoffgas gefüllten Glasgefäße befindet, vollkommen trocknes Ammoniakgas leitet, so lange noch eine Einwirkung wahrgenommen wird. Im Uebrigen verhält diese Verbindung sich ganz ähnlich der entsprechenden Kaliumverbindung, z. B. zersetzt sie sich beim Erhitzen in einer sauerstofffreien Atmosphäre in Ammoniak und Stickstoffnatrium, $Na_3 N$.

Chlornatrium (Kochsalz).

$Na\,Cl$.

§. 220. Chlor und Natrium verbinden sich direct mit einander unter Feuererscheinung zu Kochsalz. Dasselbe Produkt entsteht neben Wasser durch Einwirkung von Salzsäure auf Natron, oder unter gleichzeitigem Freiwerden von Kohlensäuregas beim Zusammenkommen von Salzsäure mit kohlensaurem Natrium. Es ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Nach seinem Vorkommen in der Natur ist das Kochsalz eine der am meisten verbreiteten Substanzen der Erdoberfläche. Als Steinsalz gehört es verschiedenen Gebirgsformationen an, welche gerade um seinetwillen gründlichen geognostischen Forschungen unterworfen sind. Unter den Salzen des Meerwassers ist es der Hauptbestandtheil. Geringere Mengen finden sich überall verbreitet und zählen u. a. auch zu den Bestandtheilen des Thier- und Pflanzenkörpers. Agronomisch wichtig ist das Studium der das Vorkommen des Kochsalzes betreffenden Verhältnisse, sowohl wegen des Stoffes selbst und seiner mehrfach wichtigen landwirthschaftlichen Nutzung, als wegen der ihn im Steinsalze und in den Salzsoolen begleitenden andern Salze, deren Ausbeutung für agronomische Zwecke in dem Staßfurter Abraumsalze in so ausgezeichneter Weise repräsentirt ist.

Das Steinsalz bildet mehr oder minder mächtige und ausgedehnte Lager in verschiedenen älteren und jüngeren Gebirgsarten, welche durch Absatz aus Wasser, resp. Verdunstung wässeriger Lösungen, entstanden sind. Aus der Eigenschaft des Kochsalzes, in der Glühhitze flüchtig zu sein, leitet sich die Annahme her, daß es in der Bildungsperiode des Erdkörpers, wo derselbe an seiner Oberfläche glühend war, sich im dampfförmigen Zustande befand, also mit dem jetzigen Wasser des Weltmeeres einen Bestandtheil der Atmosphäre ausmachte. In dem Maße, wie die Temperatur der Erdoberfläche unter Glühhitze herabging, schlug sich das Kochsalz (nebst andern gleichfalls flüchtigen Körpern) nieder, und so konnten sich vermöge der durch fortgesetzte Temperaturerniedrigung bedingten wässerigen Niederschläge Kochsalzlösungen bilden, welche als das ursprüngliche Material der späteren Steinsalzablagerungen anzusehen sind. Bei dem Versuche, die Hypothese über jene Vorgänge näher zu

detailliren und namentlich auch über den Ursprung des noch jetzt im Meerwasser enthaltenen Kochsalzes Aufklärung zu geben, begegnen wir großen Schwierigkeiten und sind um so mehr darauf hingewiesen, uns ein näheres Eingehen auf diese Frage zu versagen, als dieselbe einstweilen nicht die geringste Aussicht giebt, praktische Fragen lösen zu helfen. Eine noch fortdauernde Bildung von festen Salzablagerungen aus wässerigen Lösungen, welche an der Luft verdunsten, ist repräsentirt durch das von salzigen Binnenseen herrührende Steppen- und Wüsten-Salz. Ein ähnliches Produkt, das sogenannte Rassol, findet sich selbst auf den Eisgefilden des sibirischen Eismeeres in mehrere Zoll starken grobkörnigen Lagen.

Gehen wir die verschiedenen Steinsalz führenden Formationen von den älteren bis zu den jüngsten durch, so begegnet uns das Steinsalz überall in Begleitung anderer gleichfalls durch Verdampfung wässeriger Lösung gebildeter Gesteinsarten, namentlich Gyps. Wenn Salzquellen vereinzelt aus älteren eruptiven Formationen, z. B. aus dem Porphyr bei Kreuznach am Rhein, oder aus Glimmerschiefer, Syenit, Hornblendeschiefer 2c. hervorbrechen, so ist damit noch keineswegs das Vorkommen eigentlicher Steinsalzlager in diesen Gebirgsarten erwiesen, sondern nur die auch anderweitig beobachtete Thatsache bestätigt, daß Kochsalz auch in innigem Gemenge mit Fossilien feurig flüssigen Ursprungs vorkommt. Die älteste eigentliches Steinsalz führende Gebirgsformation ist das Uebergangsgebirge. Man hat darin zwar bisher nur vereinzelt die eigentlichen Steinsalzlager direct nachgewiesen, z. B. bei Abingdon in Virginien ein unter Gyps- und Mergelschichten erbohrtes über 186 Fuß mächtiges Lager; um so häufiger aber, besonders in Nordamerika, ist das Vorkommen von Salzquellen im Gebiete sowohl der silurischen als devonischen Formation, welche zum Theil unter der Steinkohlenformation hervorquellen und auf das Vorhandensein von Steinsalzlagern schließen lassen. Das die landwirthschaftliche Welt im nördlichen Deutschland so besonders interessirende Staßfurter Steinsalzlager (vier Meilen südlich von Magdeburg) gehört zur thüringischen Zechsteinformation, welche ein Glied des zwischen der Steinkohlen- und der Triasformation liegenden sogenannten Permischen Gebirgssystems ausmacht. Dasselbe ist in einer Tiefe von 826 Fuß erreicht worden, nachdem man zuerst bunten Sandstein, darauf ein 67 Fuß mächtiges Gypslager, unter diesem 158 Fuß Anhydrit, darunter 29 Fuß Gyps, Kalkstein und Boracit führenden Mergel durchbohrt hatte. Dieses über 1000 Fuß mächtige Steinsalzlager ist vor anderen dadurch ausgezeichnet, daß die das Kochsalz in der ursprünglichen wässerigen Lösung, durch deren Verdunstung die festen Salzmassen gebildet sind, begleitenden leicht löslichen Salze, soweit sie feste krystallinische Verbindungen bilden konnten, an dem Orte ihrer Abscheidung verblieben sind, also keine nachträgliche Auswaschung durch meteorische Wässer erfahren haben. Eine solche Auswaschung hat zwar auch wahrscheinlich stattgefunden, aber sie beschränkte sich auf den letzten zerfließlichen Rest der ursprünglichen Salzlösung, welcher unter den obwaltenden Umständen nicht krystallisiren konnte und daher als Mutterlauge

übrig blieb; es ist anzunehmen, daß diese vorwaltend Chlormagnesium, demnächst Chlorcalcium, u. a. auch die in dem dortigen Steinsalz fehlenden Brom- und Jodverbindungen enthielt. Die Uebereinanderschichtung der einzelnen Gemengtheile des Steinsalzlagers entspricht der Reihenfolge, in welcher sich die Salze nacheinander absetzten, ähnlich wie wir dies bei einer Verdampfung von Meerwasser noch jetzt beobachten würden; zu unterst finden wir daher Gyps, über diesem das Kochsalz und zu oberst, in verschiedenartiger Durchmengung mit Kochsalz, die theils leichter löslichen, theils in geringerer Menge vorhanden gewesenen Salze, letztere allerdings in einer Regellosigkeit, welche voraussetzen läßt, daß die Verdampfungsbedingungen hierbei mannigfaltig wechselten. In Staßfurt bestehen dieselben aus Carnallit, d. i. einer Doppelverbindung von Chlormagnesium und Chlorkalium, Tachhydrit, d. i. einer Doppelverbindung von Chlorcalcium und Chlorkalium, ferner Polyhalit, d. i. einer Tripelverbindung schwefelsaurer Salze von Magnesium, Natrium und Kalium; durch den Carnallit ziehen sich weiße Streifen von schwefelsaurem Magnesium mit 1 Molekül Wasser, welche Verbindung man Kieserit genannt hat; auch ist jenen Salzen in wechselnden Mengen Anhydrit, d. i. wasserfreies schwefelsaures Calcium, und vereinzelt theils Knollen, theils Schnüre von Boracit und Staßfurtit, d. i. borsaures Magnesium und Chlormagnesium, eingemengt; Chlorkalium, ebenso schwefelsaures Kalium finden sich stellenweise auch ohne mit Chlormagnesium, resp. schwefelsaurem Natrium und schwefelsaurem Magnesium verbunden zu sein. Das ganze oberhalb des eigentlichen Steinsalzes in einer Mächtigkeit von mehr als 100 Fuß liegende zerfließliche Salzgemisch galt, ehe man seinen großen durch den Kaligehalt bedingten Werth kannte, gegenüber dem aufgesuchten Kochsalz als bloßer Abraum, und erhielt daher den ihm auch später verbliebenen Namen Abraumsalz.

In der Reihe der Gebirgsarten sedimentären Ursprungs folgt auf diejenige, zu welcher der Zechstein gehört, die Triasformation. In dieser ist Steinsalz so häufig und reichlich vorhanden, daß man sie Salzgebirge zu nennen vorschlug, ehe die gegenwärtige Bezeichnung allgemein adoptirt wurde. Jedes der drei Glieder, nach denen die Triasformation benannt ist, bunter Sandstein, Muschelkalk und Keuper, hat Gyps- und Anhydritlager mit Einschluß von Steinsalz und einem salzigen Thon aufzuweisen. Die vielen Salzwerke der Neckargegenden gehören der Zwischenbildung oder Anhydritgruppe der Triasformation an. Die im Alter auf die Triasformation folgende Lias- und Jura-, ferner die Kreideformation sind arm an Steinsalz. Dagegen ist eines von den Gliedern der Tertiärformation durch Reichthum an Steinsalz berühmt, dasjenige nämlich, welches zu beiden Seiten der Karpathen verläuft und von den Geologen den sogenannten älteren neogenen (miocenen) Bildungen des Tertiärgebirges beigezählt wird; es gehört dahin u. a. das berühmte Steinsalzlager von Wieliczka am nördlichen Abfalle der Karpathen. Im Allgemeinen salzarm unter den Ländern Europas sind Schweden und Norwegen, Italien und die Schweiz.

Die äußere Beschaffenheit des Steinsalzes bietet große Mannig-

faltigkeit dar: gewöhnlich ist es derb in theils blättriger, theils körniger, theils fasriger Aggregation; minder häufig tritt die dem Kochsalz zukommende würflige Krystallform deutlich hervor. In der Färbung kommen alle Abstufungen von der vollkommenen Farblosigkeit nach verschiedenen Nüancen in weiß, grau, gelb, fleischfarben, roth und selbst grün und blau vor. Die verunreinigenden Beimengungen, welche beim Steinsalz das besondere Ansehen, Zerfließlichkeit, auch wohl eigenthümlichen bituminösen Geruch bedingen, sind: Eisen- und Manganverbindungen, Chlormagnesium, Chlorcalcium, schwefelsaures Calcium und schwefelsaures Magnesium, Chlorkalium, schwefelsaures Kalium, Spuren von Jodnatrium, Brommagnesium, ferner thonige und merglige Erdgemische, bituminöse organische Substanzen, und selbst eingeschlossene Gase, welche bei dem sogenannten Knistersalze durch ihr Entweichen das eigenthümliche Verhalten bedingen, wenn das Salz in Wasser gelöst wird.

An vielen Orten der Erde walten Bedingungen ob, wodurch die meteorischen Wässer, indem sie auf ihrem Wege durch den Boden und die Gesteine Salzlager oder kochsalzreiche Gebirgsarten antreffen, zu Salzquellen oder Salzsoolen werden. In der durch alle Abstufungen vertretenen Mächtigkeit, womit diese Quellen fließen, also in den Boden-Niveaus, wo wir sie antreffen, unterscheiden sie sich nicht von den gewöhnlichen Quellen. Ihr Procentgehalt an Kochsalz ist abhängig von den besonderen Bedingungen, unter denen das Wasser auf das Steinsalz oder das kochsalzhaltige Gestein einwirken konnte: je länger und inniger es damit in Berührung war, um so mehr erlangt es den Concentrationsgrad einer gesättigten Salzlösung; der geringere Concentrationsgrad ist entweder durch ungenügende Berührung mit dem festen Salze oder dadurch bedingt, daß die zuerst gebildete concentrirtere Lösung nachher durch süßes Wasser wieder verdünnt wurde. Der Nachweis des Ursprungs des Kochsalzes in den Quellwässern ist oft schwer zu liefern, da die Quelle an dem Orte, wo sie durch natürliche Bedingungen oder durch Erbohrung zu Tage gefördert wird, von dem salzhaltigen Gestein nach der Tiefe oder seitlich zu weit entfernt sein kann, um die Erkennung dieses Zusammenhanges zu gestatten. Von den Soolwässern, deren Procentgehalt an Kochsalz noch groß genug ist, um ihre technische Verarbeitung auf festes Salz lohnend erscheinen zu lassen, durch die deutlich salzig schmeckenden Mineralwässer bis zu den gewöhnlichen Quellwässern herab, bei denen der den allverbreiteten Bodenbestandtheilen entstammende Kochsalzgehalt von mehr als $^1/_{10}$ Procent bis zu einem kaum noch nachweisbaren Minimum variirt, findet die ausgedehnteste Abstufung statt. Das Vorkommen kleiner Mengen Kochsalz in den Ackererden und in den die tieferen Bodenschichten ausmachenden lehmigen und sandigen Erdgemischen ist ein für die agronomische Betrachtung in mehrfacher Beziehung beachtenswerther Umstand, auf welchen daher bei allen Bodenuntersuchungen besonders Rücksicht zu nehmen ist. Die Gesammtmenge von Chlorverbindungen im Wasserauszuge der gewöhnlichen Erden beträgt durchschnittlich zwischen 0,1 und 5,0 auf 100,000 Gewichtstheile Erde; ob sie über dieses Maximum noch erheblich hinausgehen dürfe,

ohne daß daraus nachtheilige Wirkungen für die Vegetation der landwirthschaftlichen Culturgewächse zu befürchten sind, ist eine Frage, welche mit derjenigen über die zulässigen Mengen von Kochsalz, welche zum Düngen dienen sollen, in nahem Zusammenhange steht.

In dem Meerwasser macht der Kochsalzgehalt den größten Theil der gesammten darin enthaltenen Salze aus, und variirt mit ihnen, wenn auch nicht genau, so doch annähernd; in dem Maße also, wie durch locale Bedingungen die Totalmenge der Salze des Meerwassers vergrößert, resp. vermindert ist, zeigt sich auch der Procentgehalt an Kochsalz größer oder kleiner. Der Gesammtgehalt an Salzen beträgt im Weltmeere mit Ausschluß der Nordsee, Ostsee, des mittelländischen und schwarzen Meeres durchschnittlich 3,43 Procent, hiervon macht das Kochsalz 2,61 aus. Im mittelländischen Meere wechselt der Gesammtgehalt an Salzen von 3,6 bis 4 Procent und an Kochsalz von 2,46 bis 2,71. Im arabischen und rothen Meere steigt die Menge des Salzes auf mehr als 4, der Kochsalzgehalt über 2,73 Procent. Die nach der Windrichtung sehr variirende Einströmung von Wasser aus der Nordsee in die Ostsee bei der relativ reichlichen Speisung der letzteren durch Flüsse bedingt ein Schwanken ihres durchschnittlich geringen Salzgehaltes in den ziemlich weiten Grenzen von unter 0,5 bis über 1 Proc., auch nimmt der Salzgehalt der Ostsee nach Osten hin ab. Der Kochsalzgehalt der größeren deutschen Flüsse schwankt zwischen 1 und 30 Milligramm im Liter Wasser.

In Bezug auf das Vorkommen wechselnder minutiöser Mengen von Kochsalz in der atmosphärischen Luft ist nur im Allgemeinen daran zu erinnern, daß aus dem Schaum der Spritzwellen des Meeres Partikelchen des Meerwassers, ähnlich wie feste Staubtheilchen vom trocknen Erdboden, durch den Wind in die Luft geführt und in derselben wegen ihrer außerordentlich feinen Vertheilung mehr oder minder weit von den Meeresküsten nach dem Lande hin getragen werden können. Ueber das quantitative Verhältniß der auf solche Weise zu zufälligen Bestandtheilen der Luft gewordenen Meeressalze, also besonders des Kochsalzes, fehlt es noch an befriedigenden vergleichenden Untersuchungen. In den wässerigen atmosphärischen Niederschlägen tritt der Gehalt an Kochsalz schon deutlicher hervor. Die Gesammtmenge von Kochsalz, welche auf diese Weise dem Boden zugeführt wird, berechnet sich zu Paris auf jährlich ungefähr 5 Pfund für die Fläche eines Magdeburger Morgens; in der Nähe der Seeküste steigert sich die Menge bis zu 50 Pfund.

§. 221. Das Vorkommen von Kochsalz in lebenden Körpern ergiebt sich aus allen Aschenanalysen von Pflanzen und Thieren, wenn dieselben mit der nöthigen Sorgfalt ausgeführt werden, wobei besonders die Flüchtigkeit der Chlorverbindungen zu berücksichtigen ist. Auf das Bedürfniß einer Pflanze nach Kochsalz kann aus der Beschaffenheit des ihrem Gedeihen besonders zusagenden Standortes und aus der durchschnittlichen Menge des Kochsalzgehaltes ihrer Asche oder auch aus den Wirkungen einer Kochsalzdüngung geschlossen werden; es läßt sich darnach eine gewisse Betheiligung des Kochsalzes am vegetativen Lebensproceß

nicht verkennen, ebenso wie auch eine Unterscheidung der Pflanzen nach den größeren oder kleineren Mengen von Kochsalz, welche sie beanspruchen, gerechtfertigt ist. In letzterer Beziehung treten diejenigen, welche der sogenannten Salzflora angehören, besonders hervor, also die eigentlichen Meeres-, Seestrands-, Salinen- und Salzsteppen-Pflanzen, unter denen die Gattungsnamen Salicornia und Salsola schon hieran erinnern. Wenn einzelne derselben auch auf Gartenland cultivirt werden können und dann statt der größeren Mengen von Natriumverbindungen, welche sie von ihrem natürlichen salzreichen Standorte entnehmen, einen großen Theil des Natriums durch Kalium ersetzt aufweisen, so ist hieraus noch keineswegs die Entbehrlichkeit des Kochsalzes für dieselben überhaupt zu folgern, sondern nur, daß sie nicht größerer Quantitäten bedürfen; auch haben wir uns daran zu erinnern, daß der künstliche Standort, an dem man sie mit Erfolg cultivirte, nämlich Gartenland, mehr lösliche Salze und unter diesen Kochsalz zu enthalten pflegt, als gewöhnlicher Ackerboden. Ferner ist für die Würdigung der Beziehungen des Kochsalzes zum Vegetationsprocesse von Wichtigkeit, daß dasselbe vorzugsweise zu denjenigen aschegebenden Bestandtheilen der Pflanzen gehört, welchen sich die auffaugenden Wurzelorgane nicht verschließen, und deren auf 100 Theile trockner Pflanzensubstanz bezogener Procentgehalt an Kochsalz daher je nach der Bodenbeschaffenheit variirt zwischen bestimmten, dem Vegetationsprocesse jeder Pflanzenart unentbehrlichen kleineren und denjenigen größeren Mengen, welche die Pflanze ohne Beeinträchtigung ihres normalen Wachsthums noch vertragen kann. Die beste Gelegenheit, solche von der Bodenbeschaffenheit abhängige Schwankungen im Kochsalzgehalte einer und derselben Pflanze zu beobachten, bietet die Flora der zeitweise von salzigem Wasser überstauten Salzwiesen in der Nähe der Seeküsten: der Salzgehalt sowohl des Heues im Ganzen wie der einzelnen Wiesenpflanzen ist bemerklich größer als derjenige von andern Wiesen mit gleichnamigem Vegetationsbestande: das Futter von Salzwiesen macht daher eine Beigabe von Viehsalz überflüssig unter Umständen, wo eine solche Beigabe zu gewöhnlichem Wiesenheu sich wirksam erweist. Aus den vorliegenden zahlreichen Aschenanalysen der verschiedenen Culturgewächse läßt sich zur Zeit schon darum keine einigermaßen sichere Folgerung über die dem Lebensproceß derselben nothwendigen Kochsalzmengen ziehen, weil die meisten von jenen Analysen gerade nach dieser Seite hin wegen der angewandten Einäscherungsmethode mehr oder weniger Bedenken zulassen. Soviel kann aber mit Sicherheit behauptet werden, daß das Bedürfniß nach Kochsalz bei einigen Pflanzen größer ist als bei anderen, z. B. bei den Cruciferen größer als bei den Cerealien.

Was nun den Werth einer **Kochsalzdüngung** anbetrifft, so kann im Ganzen eine solche als nicht durchaus nothwendig bezeichnet werden. Fassen wir die Bedeutung des Kochsalzes als Düngstoff nur in dem von seiner directen Beziehung zur Pflanzenernährung hergeleiteten Sinne auf, so müssen wir uns doch sagen, daß, wenn auch nicht nachhaltig hinreichende Mengen desselben in den meisten Bodenarten enthalten sein

sollten, um den Gewächsen das beanspruchte geringe Quantum zu liefern, doch durch den Regen sowohl wie den Stallmist Kochsalz in genügender Menge dem Boden zugeführt wird. Wenn auch zahlreiche Versuche mit Kochsalzdüngung günstige Resultate ergeben haben, so ist der Grund hiervon weniger in der direct düngenden Wirkung desselben zu suchen als darin, daß das Kochsalz lösend auf manche Bodenbestandtheile einwirkt und auf diese Weise den Pflanzen Nährstoffe zubereitet. So z. B. ist die lösende Wirkung einer Kochsalzlösung auf Gyps fünfmal so groß als die des Wassers; ebenso wirkt Kochsalz, wenn auch in geringerem Grade, lösend auf Phosphorsäure, Kalk, Magnesia und Kali, sowie auf Humussubstanzen. Von weit größerer Wirkung dagegen als auf gewöhnlichem Ackerboden hat sich das Kochsalz auf Wiesen gezeigt; ist ja doch das Heu von Salzwiesen seiner Nahrhaftigkeit wegen bekannt.

Bei etwaigen Düngungsversuchen mit Kochsalz darf dasselbe aber nie in zu großer Menge angewandt werden, in der Regel nicht mehr als 50 Kilogramm auf den Morgen; größere Mengen würden um so schädlicher wirken, je zarter die Vegetation und je unmittelbarer die Wurzeln von dem Salze betroffen werden. Bei dieser Gelegenheit darf wohl noch der Cultur von Topfgewächsen in Bezug auf das zum Begießen dienende Wasser gedacht werden. Mit Recht vermeidet man beim Begießen der Töpfe hartes Wasser. Der Hauptbestandtheil in diesem, welcher dem Wasser den Charakter eines „harten" giebt, ist kohlensaures Calcium; daneben pflegt aber auch meistens schwefelsaures Calcium und nicht selten kohlensaures Magnesium enthalten zu sein. Von diesen schwerlöslichen resp. an der Luft unlöslich werdenden Verbindungen ist keine direct nachtheilige Wirkung auf alle diejenigen Topfgewächse zu befürchten, welche nicht geradezu eine Bodenmischung mit freier Säure verlangen. Häufig sind aber die Erdsalze in den harten Wässern von Kochsalz und anderen leicht löslichen Salzen begleitet, von welchen nach Maßgabe ihrer Quantität die Gewächse geradezu vergiftet werden können, besonders wenn der Salzgehalt des den Erdballen tränkenden Wassers allmälig relativ größer wird, oder in Folge der nach und nach sich steigernden Concentration, welche die Salzlösung in der Pflanze selbst erfährt.

§. 222. Ueber das Vorkommen des Kochsalzes im thierischen Körper und seine Beziehungen zu den zoochemischen Processen sind wir zwar besser unterrichtet, als über seine Betheiligung an den vitalchemischen Vorgängen in den Pflanzen, aber es sind jene Kenntnisse doch auch bei weitem nicht ausreichend, die wichtigsten darauf bezüglichen Fragen zu beantworten. Beim Menschen sowohl als den Thieren, besonders den Pflanzenfressern, spricht sich der Antheil des Kochsalzes am Ernährungsprocesse durch ein gewisses instinctives Bedürfniß nach einer Beigabe von Kochsalz zu der gewöhnlichen Nahrung aus. Was zunächst das Vorhandensein von Kochsalz in den einzelnen Theilen des Thierkörpers betrifft, so findet es sich allenthalben sowohl in den thierischen Flüssigkeiten, als in den Organgeweben, in ersteren der Menge nach zwar viel reichlicher als in den organisirten Gebilden, aber auch

in den letzteren nie ganz fehlend. Daß es kein nur zufälliger Gemengtheil in dem Stoffgemische des ganzen Körpers sei, dürfen wir, abgesehen von den für den Lebensproceß unzweifelhaft wichtigen Verbindungen, zu denen es das Material liefert, theils aus der im Vergleich zu anderen unorganischen Bestandtheilen der Körpersäfte großen und von der Beschaffenheit der Nahrung unabhängigen Menge, in der es im Blutserum, im Chylus, in der Lymphe, im Speichel, Magensafte, Schleime, auch in der Milch und einigen pathologischen Flüssigkeiten (Eiter und entzündlichen Exsudaten) enthalten ist, theils aus dem bemerkenswerthen Umstande folgern, daß bei säugenden Thieren die Ausscheidung von Kochsalz aus dem Körper durch den Harn alsbald aufhört, während von dem Blute und den Organen die für dieselben typischen Mengen von Kochsalz zurückbehalten oder zu anderweitigen Verbindungen umgesetzt werden. Folgende Tabelle (nach Lehmann) giebt eine Uebersicht der Kochsalzmengen in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten:

	Kochsalzmenge in 100 Gewichtstheilen		
	der Flüssigkeit	des Abdampfungsrückstandes	der Asche
menschliches Blut . .	0,421	1,931	57,641
Pferdeblut	0,510	2,750	67,105
Chylus	0,531	8,313	67,884
Lymphe	0,412	8,246	72,902
Frauenmilch	0,087	0,726	33,089
Speichel	0,153	12,988	62,195
Magensaft vom Hunde	0,126	12,753	42,089
Galle	0,364	3,353	30,464
Harn	0,332	5,187	22,972
Schleim	0,583	13,100	70,000
Eiterserum	1,260	11,454	72,330
Pleuraexsudat . . .	0,750	10,416	73,529
Brustkrebs	0,314	6,043	65,391

Wir haben uns hierbei des beim Chlorkalium erwähnten Gegensatzes zu erinnern, welchen im Allgemeinen die thierischen Gewebe gegenüber den thierischen Flüssigkeiten in dem relativen Gehalte an Chlornatrium und Chlorkalium zeigen, daß nämlich letzteres in den Blutkörperchen, in der Fleischflüssigkeit und verschiedenen Drüsensäften, auch in der Milz das Kochsalz überwiegt und zu den wesentlichen Bestandtheilen der betreffenden Stoffgemische gehört, im Körper der Pflanzenfresser aber wahrscheinlich zum größten Theile erst durch Umsetzung aus Kochsalz mit Kaliumsalzen der Nahrung gebildet wird. Ueber etwaige bestimmte chemische Verbindungen von Kochsalz mit eiweißartigen Körpern, oder wie diese durch dasselbe in ihren physikalischen Eigenschaften gewisse den Lebensfunctionen dienende Modificationen erfahren, lassen sich nur allgemeine Vermuthungen aussprechen: namentlich daß, gleichwie wir Verbindungen von Kochsalz mit Harnstoff und mit Zucker kennen, welche im Körper muthmaßlich auf andere Weise als diese Stoffe für sich allein

fungiren, so auch gewisse Albuminate durch Verbindung mit Kochsalz einen bestimmten physikalisch chemischen Charakter bekommen; daß ferner das Kochsalz an der Normirung der Diffusionsvorgänge im Körper und der Elasticitätsverhältnisse der Gewebe wesentlich betheiligt sei. Denken wir uns dasselbe z. B. in dem Blutplasma fehlend oder über das normale Verhältniß vermehrt, so würde dies nicht nur auf die Dichtigkeit und das sonstige mechanische Verhalten der Blutkörperchen, sondern auch auf die Blutgefäßwandungen und die von diesen vermittelte Auffaugung und Ausscheidung von Einfluß sein müssen. Schon im Magen und Darmkanal macht sich der Kochsalzgehalt des Inhalts dieser Organe geltend, indem er theils die Secretion der Drüsensäfte dieser Organe, theils umgekehrt die Auffaugung der in die Blutcirculation abzuführenden wässerigen Lösungen vermitteln hilft, mithin nach beiden Seiten den Verdauungsproceß unterstützt. — Die auf das statische Verhältniß der in den Körper eingeführten Kochsalzmengen gegen die durch die Excrete, besonders durch den Harn, ausgeschiedene Menge (für den erwachsenen Menschen fand Barral die tägliche Ausscheidung von Kochsalz durch den Harn gegen 12 Gramm) gerichteten Untersuchungen haben ergeben, daß immer weniger ausgeschieden als in den Körper eingeführt wird. Das Deficit erklärt sich aus den verschiedenen chemischen Umsetzungen, welche ein Theil des Kochsalzes bei dem vitalen Stoffwechsel erfährt: ein Theil setzt sich mit den Kaliumsalzen der Nahrung zu Chlorkalium und den Natriumsalzen der betreffenden Säuren um; unter letzteren ist es besonders die Phosphorsäure, welche wir also in Folge solchen Austausches im Harn, wenigstens in dem menschlichen und in demjenigen der fleischfressenden Thiere, an Natrium gebunden wieder finden, während das Chlor des hierzu verwendeten Kochsalzes in Verbindung mit dem Kalium der umgesetzten Kaliumsalze als Bestandtheil der Blutkörperchen, in der Fleischflüssigkeit ꝛc. den Kreislauf im Körper durchmacht. Außer dem phosphorsauren Natrium sind es auch noch andere, bestimmte physiologische Functionen ausübende, Natriumsalze im Körper, zu denen das Kochsalz das Natrium liefert, wenn die Nahrung nicht schon anderweitiges Material dazu, etwa Verbindungen von Natrium mit organischen Säuren, enthält. Es gilt dies besonders von dem Natron in der Galle, welches mit den Gallensäuren (Glykocholsäure und Taurocholsäure) verbunden den Hauptbestandtheil dieses Secretes ausmacht. Endlich ist der Salzsäure des Magensaftes zu gedenken, sofern nicht anzunehmen ist, daß andere leichter zersetzbare Chlorverbindungen der Nahrung das Chlor dazu liefern.

Ob überhaupt und welcher Beigabe von Kochsalz zu der Nahrung es bedarf, hängt hauptsächlich von der Beschaffenheit der letzteren, resp. von der betreffenden Thierspecies, auch wohl von der Individualität des Organismus ab. Unter den Hausthieren gelten die Wiederkäuer, und zwar die Schafe mehr als die Kühe, für vorzugsweise kochsalzbedürftig; auch das ihnen im Ernährungsbedürfniß nahe stehende Wild hat einen instinctiven Begehr nach Salz, welcher sich schon dadurch ausspricht, daß es damit nach bestimmten Orten hin gelockt werden kann. Wenn demungeachtet Salzzugabe zum Futter in sehr vielen Fällen ohne Einfluß

auf ein für den Produktionszweck gesteigertes Ernährungsresultat bleibt, so ist der Grund immer zunächst in der ohnedies schon normalen Beschaffenheit des Futters und also auch in dem für die Ernährungsvorgänge ausreichenden Kochsalzgehalte desselben zu suchen. Bei vergleichenden Versuchen, welche Boussingault deshalb anstellte, ergab es sich, daß das den Versuchsthieren (Kühen) verabreichte Heu die bedeutende Menge von mehr als 0,7 Procent Kochsalz enthielt, was bei der täglichen Ration von 15 Kilogr. Heu auf eine Milchkuh 105 Gramm ausmacht. Dürfen wir den durchschnittlichen Gehalt des Wiesenheus an Kochsalz auch nur zu ein Drittel bis zur Hälfte jener Summe rechnen, so ist auch dies noch ein Quantum, welches mehr oder minder ausreicht, um dem Körper des Thieres die nöthigen Mengen von Chlor und Natrium zu geben. Im Anschluß an die Mittheilung seiner Fütterungsversuche mit Kochsalz giebt Boussingault eine Zusammenstellung der Kochsalzmengen in verschiedenen theils von ihm selbst untersuchten Futterarten, welche zu Bechelbronn im Elsaß gewachsen waren, theils in gleichnamigen und anderen Gewächsen, von deutschen Chemikern analysirt. Er folgert daraus, daß, wenn ein Stück Rindvieh täglich 20 Kilogr. Heu verzehrt, es mit denselben 51 Gr. Kochsalz bekommt, dagegen mit 50 Kilogr. Kartoffeln, welche jene 20 Kilogr. Heu ersetzen sollen, nur 21 Gr.; in 12 Kilogr. Hafer, dem Futterwerthe nach gleich 20 Kilogr. Heu, würde es nur 1 Gr. Salz bekommen, und bei Futterrationen aus Mais oder Roggen eine verschwindend kleine Menge.

Stellte sich nun auch bei den Boussingault'schen Versuchen über die Wirkung der besonderen Salzzugabe zum Futter der Kühe als Gesammtresultat heraus, daß eine solche Zugabe auf das Wachsthum des Rindviehs nur eine sehr beschränkte Wirkung äußert, so schienen doch nach den ersten Monaten der Fütterung verschiedene Zeichen gesteigerter Lebensenergie bei den Thieren, welche Salz bekommen hatten, gegenüber den anderen hervorzutreten, besonders glattes und glänzendes Haar, überhaupt ein besseres, dem Verkaufswerthe günstigeres Exterieur und erhöhter Geschlechtstrieb. Der unverkennbare Einfluß, welchen Salzzugabe zum Futter (täglich 5 bis 20 Gr. auf 100 Kilogr. lebendes Gewicht betragend), auf den Appetit der Thiere ausübt, gewinnt eine besondere Bedeutung, wenn der letztere durch die Beschaffenheit des Futters oder die Individualität des Thieres in einem Grade deprimirt ist, daß ohne Mitwirkung des Salzes die verzehrte Futterration unter dem Niveau des Ernährungsbedürfnisses bleiben würde. Die durch das Salz zu corrigirende Beschaffenheit des Futters betreffend, ist zu unterscheiden zwischen solchem Futter, welches bei an und für sich gesunder Beschaffenheit nur der häufig schon durch Gewöhnung zu überwindenden Geschmacksempfindung der Thiere nicht zusagt, und demjenigen, welches durch ungünstige Witterungseinflüsse oder sonstige Ursachen bei der Werbung, ebenso bei der Aufbewahrung eine mehr oder minder gesundheitsschädliche Zersetzung erfahren hatte. Ob und wie weit in letzterem Falle durch Zusatz von Kochsalz der schädliche Einfluß aufgehoben werden könne,

darüber läßt sich im Allgemeinen nichts aussagen, da die ganze Frage bisher keine hinreichende experimentelle Prüfung erfahren hat.

Nicht nur als Zusatz zur menschlichen und thierischen Nahrung unmittelbar dient das Kochsalz, sondern auch mittelbar, indem man es gebraucht, um verschiedene Nahrungsmittel theils zu conserviren, theils dem Fermentationsprocesse, welchen sie durchmachen sollen, eine bestimmte Richtung zu geben. Hierher gehört das Einsalzen der Fische, das Einpökeln des Fleisches, das Salzen der Butter, das Einreiben der Käse mit Salz, das Einmachen von Sauerkohl, die Zubereitung der Salzgurken rc. Für die Conservirung des Fleisches mittelst Salz wirkt hauptsächlich die antiseptische Kraft, welche Kochsalzlösung von hinreichender Concentration ausübt, indem sie theils die an und für sich zur Zersetzung geneigten Albuminate coagulirt, theils der Bildung von Schimmel, namentlich aber der als Fäulnißfermente wirkenden Vibrionen rc. vorbeugt. Die chemische Zersetzung jener Stoffe ist zwar durch das Salz nicht aufgehoben, wie ja schon die Gegenwart des Trimethylamins in der Häringslake zeigt, sie bleibt aber auf ein gewisses Maß beschränkt, und schlägt nicht um in die, gesundheitsschädliche Produkte liefernde, eigentliche Fäulniß. Die Bildung der Lake bei der Durchschichtung von Fleisch, Fischen, Gemüsen rc. mit Salz erklärt sich daraus, daß das Salz aus der organischen Substanz eine entsprechende Menge von Wasser auszieht und sich darin löst. Für die Beurtheilung des Nahrungswerthes der so behandelten animalischen resp. vegetabilischen Massen ist in Betracht zu ziehen, daß zugleich mit dem Wasser ein Theil der löslichen Substanzen, welche sie enthielten, extrahirt wird. Beim Salzen der Butter ist es nicht das eigentliche Butterfett, welches vom Salze afficirt wird, sondern die dasselbe begleitenden, beim Auskneten nicht gehörig entfernten Caseïnreste aus der Milch, welche durch das Salz verhindert werden sollen, als Fermente für das Ranzigwerden des Fettes zu wirken. Ein ausgezeichnetes Beispiel von der besonderen Richtung, welche in organischen Gemischen der Fermentationsproceß unter dem Einfluß des Kochsalzes (nebst den begleitenden Gewürzen) annimmt, bietet der Sauerkohl, ebenso andere, in gleicher Weise behandelte Gemüse: die zuckerartigen Bestandtheile darin verwandeln sich in Milchsäure. In gleicher Weise wie zu menschlicher Nahrung dienende Gemüse läßt sich auch Grünfutter durch Salz conserviren und in einen dem Vieh gedeihlichen Zustand versetzen; nach den darüber vorliegenden allerdings nicht zahlreichen Erfahrungen ist auf 100 Theile der grünen Pflanzenmasse 1 Theil Kochsalz ausreichend.

Außer andern auf die Zubereitung der Nahrungsmittel bezüglichen Verwendungen des Kochsalzes ist noch derjenigen zu gedenken, welche nach den Versuchen von Lehmann empfohlen zu werden verdient, zur Herstellung guten Brodes aus ausgewachsenem Korne. Der durch das Auskeimen des Brodkornes vernichtete und partiell löslich gewordene Kleber besitzt nicht die zur Bildung eines consistenten Teiges nöthige Elasticität und Dehnbarkeit. Durch Kochsalz bekommt er wieder den gehörigen Grad von Festigkeit. Ein Zusatz von 1 Kilogr. Kochsalz (in

dem zur Einteigung bestimmten Wasser gelöst) zu 96 Kilogr. Mehl von stark ausgewachsenem Roggen genügt, das Mehl nicht nur zu verbacken, sondern auch ein völlig tadelloses Brod zu liefern. Auch hat das mit Kochsalz versetzte Brod vor dem ungesalzenen den Vorzug, bei der Aufbewahrung der Schimmelbildung zu widerstehen.

§. 223. Die Gewinnung des Kochsalzes geschieht: entweder indem durch Tage- oder Stollenbau festes Steinsalz bergmännisch zu Tage gefördert wird, oder sie beruht auf der Verarbeitung von theils natürlichen, theils künstlich bereiteten Salzlösungen, welche durch Einfließen von Wasser in ein für bergmännische Ausbeutung nicht vortheilhaft gelegenes Steinsalzlager gewonnen werden. Die Aufsuchung von Steinsalzlagern gründet sich auf die geognostische Kenntniß von den Verhältnissen ihres Vorkommens und der Art ihrer Verbreitung innerhalb eines großen oder kleineren Terrains. Reinere Steinsalzsorten, wie sie z. B. in Wiliczka vorkommen, bedürfen zum Küchengebrauche sowie zum Einsalzen von Fischen und Fleischwaaren keiner weiteren Reinigung; die unreinen werden theils als Viehsalz oder zu chemischem Gebrauche unmittelbar verwendet, theils werden sie durch Auflösen und darauf durch Klären und Abdampfen der Auflösung gereinigt und so als Küchensalz brauchbar gemacht.

Die natürlichen Salzquellen (Soolen) werden, wenn sie mindestens 15löthig sind, d. h. 15 Procent Kochsalz gelöst enthalten, ohne Weiteres der Verdampfung über freiem Feuer unterworfen; bei geringerem Salzgehalte der Soolen geht dieser Verdampfung die wohlfeilere des Gradirens, oder noch einfachere Proceduren, welche ein möglichst beschleunigtes Verdampfen an der freien Luft bezwecken, voraus. Zur Gradirung dienen hohe, durch geeignete Holzgerüste getragene Dornenwände, an welchen die Soole herabtröpfelnd in sehr vielfältige Berührung mit der Luft kommt, und hierbei eine um so beschleunigtere Verdunstung erfährt, je wärmer, trockner und bewegter die Luft ist. Die Gradirhäuser haben bei beträchtlicher Länge eine nur geringe Tiefe und sind so gestellt, daß die äußere Wand dem herrschenden Winde zugekehrt ist. Bei heftigem Winde, welcher die Soole über das Gradirhaus hinaustreiben würde, ebenso bei Regenwetter und im Winter wird das Gradiren ganz eingestellt. Die Menge des verdampften Wassers beträgt, wenn die Umstände für die Gradirung günstig sind, jährlich 25 Kubikfuß für jeden Quadratfuß Dornenwand. Bei schwachen, nicht über 3,5- bis 7-löthigen Soolen ist nicht selten eine 13 mal wiederholte Gradirung nothwendig. Je nachdem die obwaltenden Localverhältnisse mehr oder minder eine möglichste Beschränkung der Verdampfung durch künstliche Wärme erheischen, bringt man die Soole dem Maximum der durch Gradirung erreichbaren Concentration, der Vierundzwanziglöthigkeit, näher; dabei ist zugleich zu berücksichtigen, daß der durch das Fortwehen der kleinen Tropfen vom Winde bedingte Salzverlust beim Gradiren bis über 12 Procent betragen kann, und daher um so bedeutender ist, eine je größere Concentration die Soole schon erreicht hatte. Die Bestandtheile, welche die Soole neben Kochsalz gelöst enthält, sind dieselben wie

beim Steinsalz; dazu kommen noch: freie Kohlensäure, mittelst dieser gelöstes kohlensaures Calcium, kohlensaures Magnesium und kohlensaures Eisen, außerdem noch organische (humusartige) Stoffe. Durch Berührung mit der Luft erfolgt, und zwar theils auf den Dornen, theils in den Sammelkästen, die Abscheidung von kohlensauren Erden, Kieselerde und Eisenhydroxyd, zugleich mit einem Theile der organischen Stoffe. War die Soole durch erdige Substanzen getrübt, so bleiben diese bei der ersten Gradirung auf den Dornen; die erste Dornenwand überzieht sich daher am meisten mit derartigen Verunreinigungen; diese müssen von Zeit zu Zeit heruntergekratzt werden, und machen ein öfteres Erneuern der Dornen nothwendig. Enthält die Soole, wie es bei den meisten Salinen der Fall ist, Gyps, so setzt sich dieser mit zunehmender Concentration der Soole gleichfalls auf den Dornen als krystallinische Inkrustation ab; dieser Dornstein dient gemahlen als Düngegyps. — Der Gehalt des Meerwassers an Chlornatrium (2,5 bis 2,75 Procent) ist zu gering, um für gewöhnlich seine Verarbeitung auf Kochsalz zu lohnen. Nur wo letzteres nicht wohlfeiler aus andern Quellen bezogen werden kann, und wo zugleich die klimatischen Bedingungen der Verdampfung ganz besonders günstig sind, z. B. an mehreren Küstenstellen im südlichen Europa, wird Kochsalz aus dem Meerwasser gewonnen. Man legt in der Nähe der Küste große mit Thon ausgestampfte Bassins an, welche durch Schleußen oder Schöpfräder das Wasser aus der See empfangen und dasselbe, nachdem es sich geklärt hat, in die Salzgärten, d. h. sehr flache, durch weite Kanäle unter einander in Verbindung stehende Bassins vertheilen. Hier concentrirt sich das Meerwasser allmälig durch Verdunstung und zuletzt scheidet sich das Salz allmälig auf der Oberfläche in Krystallkrusten ab, welche man abnimmt, zerstößt und unter leichte Schuppen auf Haufen bringt, wo die Mutterlauge davon abfließt. Aus diesem rohen, 95 Procent Chlornatrium enthaltenden Salze kann durch einen besonderen Raffinationsproceß, nämlich durch Auflösen in Meerwasser und Verkochen dieser Lösung in Pfannen, ein reines Kochsalz gewonnen werden. — Das Versieden der schon ursprünglich siedewürdigen, oder durch Gradirung dahin gebrachten Soole geschieht in besonderen Siedehäusern, Salzkothen. Die bei geringer Tiefe sehr weiten Siedepfannen sind aus gehämmerten Eisenplatten zusammengenietet. Sie werden durch ein unter dem Boden sich vertheilendes Circulirfeuer geheizt. Mitten über ihnen ist ein für Ableitung der Wasserdämpfe dienender hölzerner Qualmfang angebracht; derselbe ist mit Klappen versehen, welche, wenn sie niedergeschlagen sind, an die äußere Seite jeder Pfanne sich wie ein Dach anlehnen und dieselbe verschließen. Das Sieden geschieht auf folgende Weise: man füllt die Pfannen mit der im Reservoir befindlichen und daselbst geklärten siedewürdigen Soole, so daß diese 1 Fuß hoch darin steht, und heizt lebhaft ein, bis die Soole ins Kochen kommt. Das Kochen, Stören, indem man von Zeit zu Zeit durch Zulassen frischer Soole das ursprüngliche Niveau herstellt, wird so lange fortgesetzt, bis die Ausscheidung von Kochsalzkrystallen beginnt. Die beim Kochen sich ausscheidenden Unreinigkeiten, bestehend in organischer Substanz, kohlen-

saurem Calcium, Eisenoxyd, schwefelsaurem Natrium ꝛc., werden theils als Schaum abgeschöpft, theils als Bodensatz herausgekrückt. Da das Kochsalz in heißem Wasser nur wenig löslicher ist als in kaltem, so ist nur durch fortgesetztes Eindampfen die fernere Ausscheidung von festem Kochsalz möglich; dasselbe geschieht aber, nachdem die Soole den höchsten Concentrationsgrad erreicht hat, nicht mehr bei Siedehitze, sondern bei 75 bis 90°. Je niedriger bei diesem sogenannten Soggen die Temperatur gehalten wird, um so größer werden die Salzkrystalle. Manche Salinen sind wegen der minder reinen Beschaffenheit der Soole, besonders wegen des Gehaltes an organischen Stoffen, welche während beschleunigten Verdampfens sich ausscheidend, dem Salze eine graue Farbe ertheilen würden, darauf angewiesen, durch Soggen bei minder hoher Temperatur ein grobkörniges, d. i. ein großkrystallinisches Salz darzustellen, welches den feineren im Handel vorkommenden Kochsalzsorten darin nachsteht, daß es für den Tischgebrauch minder angenehm ist, besonders aber, weil es mehr von den zerfließenden und bittern Salzen der Mutterlauge (Chlorcalcium und Chlormagnesium) einschließt, welche seine Verwendung für einzelne ökonomische Zwecke, z. B. das Salzen der feineren Butter, nicht rathsam erscheinen lassen. — Während beim Stören die Klappen um die Pfanne herum geschlossen sind, damit die Luft nicht durch Abkühlung der Soole das Kochen beeinträchtige, müssen umgekehrt beim Soggen die Klappen geöffnet sein, um der warmen Luft des Siederaumes Zutritt zu der Sooloberfläche zu gestatten, und durch ihr fortgesetztes ferneres Zuströmen die wesentlichsten Bedingungen der Verdampfung bei Temperaturen unter dem Siedepunkte zu erfüllen. Das während des Soggens zuerst auf der Oberfläche in Krystallhäuten sich ausscheidende und dann zu Boden fallende Salz wird von Zeit zu Zeit aus der Pfanne heraus an deren äußeren Rand gekrückt, in Spitzkörbe gefüllt, aus denen die dem Salze anhängende Mutterlauge abtropft, dann in Trockenstuben auf Horden getrocknet. — Ein zu Viehsalz und technischer Verwendung brauchbares Produkt von geringerer Qualität, d. h. minder frei von Bestandtheilen der Mutterlauge, erhält man aus derselben Pfanne in einem späteren Stadium des Versiedens. Zuletzt wird aber auch dieses Fabrikat zu unrein, oder seine Darstellung hört auf lohnend zu sein. Die alsdann in der Pfanne zurückbleibende Flüssigkeit heißt **Mutterlauge** und die am Boden der Pfanne abgesetzte feste Kruste **Pfannenstein**. Diese Abfälle können je nach ihrer Zusammensetzung noch auf verschiedene Weise ausgebeutet und verwerthet werden, besonders wenn sie reich an Glaubersalz sind. In Schönebeck bei Magdeburg werden aus dem Pfannenstein, welcher Gyps, Kochsalz und schwefelsaures Natrium enthält, die beiden letzteren Salze mit Wasser ausgezogen; aus der Lösung krystallisirt in der Winterkälte das schwefelsaure Natrium heraus. Die dortige Mutterlauge liefert bei Frost gleichfalls jenes Salz, nachher durch Eindampfen erst ein geringes Kochsalz, dann Chlorkalium und schwefelsaures Kalium, welche beim Erkalten herauskrystallisiren; die Mutterlauge enthält nur noch hauptsächlich Kochsalz und Chlormagnesium, woraus durch Zusatz von Kalk Magnesia gefällt wird. Manche Mutter-

laugen, z. B. diejenige von Wittekind bei Halle und von Kreuznach sind wegen ihres Gehaltes an Bromverbindungen geschätzt. Als Beispiel der Zusammensetzung der beim Salinenbetriebe erhaltenen Salzsorten und Abfälle mögen die nachstehenden auf die Saline zu Sülz in Mecklenburg bezüglichen analytischen Resultate dienen, welche Birck im Rostocker Universitätslaboratorium gefunden hat.

Die rohe Soole enthält in 100 Gewichtstheilen:

Chlornatrium	4,1995
Chlorkalium	0,0596
Chlorcalcium	0,5875
Chlormagnesium	0,3770
schwefelsaures Calcium	0,0850
kohlensaures Calcium, " Eisen	0,0100
Kieselsäure	0,0004
Spuren von Bromverbindungen, schwefelsaures Strontium, organische Substanzen etc.	
	5,3190

Zusammensetzung des beim Stehen an der Luft sich abscheidenden Eisenockers:

kohlensaures Calcium	4,1668
" Magnesium	0,5050
" Eisen	1,5610
kieselsaures Natrium	4,8156
" Kalium	1,2249
phosphorsaures Eisen	3,1316
schwefelsaures Calcium	0,4318
Eisenoxyd	49,2264
Kieselsäure	31,9773
organische Substanz	2,9596
	100,000

Die Soole nach der ersten Gradirung		nach der zweiten Gr.	nach der dritten Gr.	nach der vierten Gr.	nach der fünften Gr.	nach der sechsten Gr.
Chlornatrium	5,4537	8,4782	9,5125	12,4368	15,4365	19,2355
Chlorkalium	0,0949	0,1467	0,1845	0,2192	0,2234	0,2291
Chlorcalcium	0,5590	0,6078	1,0509	1,5290	1,6693	2,0248
Chlormagnesium	0,4528	0,5505	0,7993	0,9147	1,2078	1,3209
schwefels. Calcium	0,1373	0,1907	0,2745	0,2822	0,3350	0,2516
" Strontium	—	—	—	—	—	0,0197
ges. feste Subst.	6,6977	9,9739	11,8217	15,3819	18,8720	23,0816

Procentische Zusammensetzung der Mutterlauge:

schwefelsaures Strontium	0,0185
" Calcium	0,0838
Brommagnesium	0,2164
Chlormagnesium	5,1399
Chlorcalcium	8,3262
Chlornatrium	12,1678
gesammte feste Bestandtheile	25,9526

Schlamm aus der Salzpfanne:

schwefelsaures Calcium	95,7223
" Strontium	0,4035
Chlornatrium	2,0751
Eisenoxyd	1,7991
	100,000

Dornsteine:

	vom 4. Falle	vom 5. Falle	vom 6. Falle	vom 7. Falle
Wasser	26,9196	31,3836	29,6540	31,0917
schwefelsaures Calcium	69,9766	66,7585	67,0222	66,1150
" Strontium	0,3000	0,2966	0,2727	0,3223
Chlorcalcium und Chlornatrium	2,8038	1,5613	3,0511	2,4710
	100,000	100,000	100,000	100,000

Kochsalzsorten:

	Buttersalz	feines Salz	Mittelsalz	grobes Salz
Wasser	3,4766	4,2998	6,0676	6,6157
schwefelsaures Calcium .	1,4424	1,1090	0,5875	0,7354
Chlorcalcium . . .	0,2642	0,3289	0,9890	1,0911
Chlormagnesium . .	0,1369	0,1902	0,6036	0,7552
Chlorkalium	0,8914	0,8736	0,9991	0,8876
Chlornatrium . . .	93,7885	93,1985	90,7532	89,9150
	100,000	100,000	100,000	100,000

Manche Salinen stellen ein besonderes Düngesalz dar, u. a., indem sie der Mutterlauge, nachdem das Glaubersalz ausgeschieden ist, Kalkstaub zusetzen (um das Chlormagnesium zu zersetzen) und das Gemisch eintrocknen. Ein solches Düngesalz enthält Magnesia, Chlorcalcium, Gyps, Kalk, Kochsalz, Chlorkalium. Andere in den Handel gebrachte Düngesalze sind entweder nur Abfälle der Fabrikation, einfach durch mechanische Behandlung für die Verwendung zubereitet, z. B. der Dornen- und Siedepfannen-Gyps, oder ein unreines Kochsalz führt diese Bezeichnung. Seitdem der Werth der Staßfurter Abraumsalze erkannt ist, können andere Düngesalze mit diesen wohl kaum concurriren.

§. 224. Eigenschaften des Chlornatriums. Es krystallisirt in regelmäßigen Würfeln, die sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung in der Regel zu hohlen vierseitigen Pyramiden an einander lagern. Andere Formen des regulären Systems können durch Gegenwart gewisser, das Kochsalz in der Lösung, aus welcher es sich abscheidet, begleitender Stoffe, z. B. die oktaëdrische Form durch Harnstoff verursacht sein. Im reinen Steinsalz kommen nicht selten Partieen von einer für die Größe der Krystallstücke außerordentlichen Klarheit und Farblosigkeit vor. Dergleichen eignen sich, zu Prismen, planparallelen Platten, Linsen 2c. geschnitten, zu Versuchen über die optischen Eigenschaften des Kochsalzes, besonders aber für sein höchst merkwürdiges Verhalten beim Durchgang von Wärmestrahlen: es hat sich als der diathermanste von allen bis jetzt deshalb geprüften Körpern, und zugleich als derjenige erwiesen, welcher alle Wärmefarben in gleicher Weise ungehindert hindurchläßt. Beim Erhitzen des Kochsalzes giebt sich das zwischen seinen Lamellen eingeschlossene Wasser, wenn dessen Menge auch nur Bruchtheile eines Procentes ausmacht, durch mehr oder minder heftige Decrepitation zu erkennen, deren Grund einfach in dem mechanischen Effecte der durch die Hitze gesteigerten Dampftension dieses Wassers zu suchen ist. In schwacher Rothglühhitze schmilzt das Kochsalz, und beginnt dabei sich zu verflüchtigen, zumal wenn die Luft freien Zutritt hat; bei gesteigerter Hitze erweist es sich vollkommen flüchtig, steht aber in dem Grade der Flüchtigkeit dem Chlorkalium etwas nach, so daß, wenn gleiche Mengen beider Salze geglüht werden, nach einiger Zeit in dem Rückstande mehr Chlornatrium als Chlorkalium enthalten ist. Das spec. Gewicht ist = 2,15.

Neben dem gewöhnlichen wasserfreien Chlornatrium existirt eine Verbindung desselben mit 2 Molekülen Wasser, $Na\,Cl + 2\,H_2\,O$. Dieselbe krystallisirt aus einer concentrirten Kochsalzlösung bei — 10° in großen farblosen Säulen; bei Temperaturen über — 10° und noch unter 0° geben diese Krystalle das Wasser wieder ab. Dieselbe Verbindung kann jedoch auch bei Temperaturen über 0° unter besonderen Umständen entstehen und bestehen, nämlich als mikroskopisch kleine Krystalle, unter dem Einfluß der Flächenanziehung gebildet, welche feste Körper auf eine daran adhärirende dünne Schicht einer Kochsalzlösung ausüben.

Was die Löslichkeit des Kochsalzes in Wasser betrifft, so löst sich nach Gay-Lussac 1 Theil Kochsalz bei 14° in 3,78, bei 60° in 2,7, bei 109,7° (dem Siedepunkte der concentrirten Kochsalzlösung unter gewöhnlichem Luftdrucke) in 2,48 Theilen Wasser. Danach enthalten 100 Theile einer bei 14° gesättigten Lösung 26,455, bei 60° gesättigt 27,027, bei 109,7° gesättigt 28,736 Theile Kochsalz, oder 100 Theile Wasser von 14° lösen 35,971, bei 60° 37,037, bei 109,7° 40,327 Kochsalz. Beim Erkalten einer Kochsalzlösung unter 0° scheidet sich salzfreies Eis ab, und dazu bedarf es einer um so größeren Temperaturerniedrigung, je concentrirter die Lösung ist: eine 7procentige Lösung z. B. gefriert bei — 5,25°, eine Lösung von 1,25 Procent Salzgehalt bei ungefähr — 1°, eine 2,5procentige bei ungefähr — 1,9°. Es läßt sich daher durch hinreichende Abkühlung aus Seewasser Eis abscheiden, welches nach dem Aufthauen als süßes Wasser Verwendung finden kann. Hierbei ist nur zu beachten, daß, je concentrirter die Lösung und dem entsprechend die Gefriertemperatur niedriger wird, das so dargestellte Wasser um so weniger frei von Salz wird, da die Eiskrystalle immer mehr oder weniger Salzlösung einschließen; und sinkt die Temperatur unter — 10°, so scheiden sich aus der concentrirten Salzlösung zugleich die oben erwähnten Krystalle ab. — Die Erhöhung der obigen Siedetemperatur von Kochsalzlösungen mit Zunahme der Concentration ist aus folgenden Zahlen ersichtlich: eine 5procentige Lösung siedet bei 101°, eine 10procentige bei 103°, eine 15procentige bei 104°, eine 20procentige bei 105,5°, eine 25 procentige bei 107,5° eine 28,736 procentige bei 109,7°. — Die Wärmeausdehnungsverhältnisse von Kochsalzlösungen haben besonderes Interesse mit Bezug auf das Meerwasser, und hier namentlich die Frage betreffend: ob auch bei schwachen Kochsalzlösungen ähnlich wie bei reinem Wasser die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums noch über dem Gefrierpunkte liege? Je nachdem es der Fall ist oder nicht, müssen sich daraus wichtige Folgerungen für die Wirkung des Meeres auf die Temperatur der Erdoberfläche und nach verschiedenen anderen Seiten hin ziehen lassen: verhielte sich nämlich das Meerwasser wie reines Wasser, so würde weit früher als im entgegengesetzten Falle, und daher auch weit tiefer nach der subarktischen Zone herabgehend im Winter die Oberfläche des Meeres sich mit Eis bedecken und von da an ein schnelles Sinken der Lufttemperatur eintreten müssen. Nach Despretz liegt die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums einer Salz-

lösung von 1,2226 Procent bei + 1,19, die Gefriertemperatur derselben aber bei — 0,71°, es würde daher das Wasser der Ostsee, welches meistens eine noch geringere Concentration hat, sich in jener Beziehung noch, wenn auch in beschränktem Grade, ähnlich dem süßen Wasser verhalten; bei einem Gehalte von 2,4155 Procent dagegen ist das Dichtigkeitsmaximum bei — 1,69°, die Gefriertemperatur bei — 1,41°, das Wasser des Weltmeeres also und aller Meeresabtheilungen, wo der Salzgehalt über 2,4 Procent beträgt hat das Maximum seiner Dichtigkeit bei einer Temperatur, welche unter der Gefriertemperatur liegt; bei einem Salzgehalte von 3,5804 Procent sind die beiden Zahlen: — 4,75 und — 2,12, bei 6,9133: resp. — 16 und — 4,3. — In absolutem Alkohol ist Kochsalz wenig löslich; in weingeist-wässerigen Gemischen erhöht sich die Löslichkeit mit dem Wassergehalte nach H. Schiff in dem Verhältniß, daß in 100 Theilen einer bei 15° gesättigten Lösung an Kochsalzmengen enthalten sind: bei reinem Wasser 26,4, in 10procentigem Weingeist 22, in 20procentigem 18,4, in 30procentigem 14,9, in 40procentigem 11,7, in 50procentigem 8,9, in 60procentigem 5,6, in 80procentigem 1,2.

Die chemischen Eigenschaften des Kochsalzes kommen sowohl im Haushalte der Natur wie bei mehreren der wichtigsten gewerblichen Processe und bei den bereits erwähnten ökonomischen Verwendungen desselben zu mannigfaltiger Geltung. Aus seinem bei der Salzsäure schon besprochenen Verhalten zu Schwefelsäure, und zugleich weil es die wohlfeilste von allen Natriumverbindungen ist, leitet sich seine Anwendung als Material zur Darstellung der Salzsäure und des schwefelsauren Natriums her. Mit Eisenoxyd geglüht setzt es sich in Natron und sich verflüchtigendes Eisenchlorid um; ist zugleich Kieselsäure zugegen, so schmilzt diese mit dem Natron zusammen.

Verbindungen des Natriums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

§. 225. **Neutrales kohlensaures Natrium, Soda,** $CO_3 Na_2$. Dasselbe kommt an verschiedenen Orten der Erde theils als besonders hier und da massenhaft auftretendes festes krystallinisches Gebilde, oder mit steinigen und erdigen Substanzen gemengt, theils als wässerige Lösung von verschiedenen Concentrationen vor, und vielfach haben wir Gelegenheit, seine fortgesetzte Neubildung aus andern Natriumverbindungen zu beobachten. Schon den Alten waren Natronfelder und Natronseen bekannt, und es wurde daraus das Material zur Gewinnung der Soda in besonderen Fabriken entnommen. Unter den Fundorten natürlicher Soda, wo dieselbe massenhaft auftritt, und welche in früherer Zeit, ehe die technische Industrie sich der künstlichen Fabrikation dieses gewerblich zu so großer Bedeutung gelangten Salzes bemächtigte, die hauptsächlichsten Bezugsquellen waren, sind besonders die Natronseen der Wüste von Theiat in Aegypten und die Sodaefflorescenzen bei Fezzan, sodann ein in ähnlicher Weise vorkommendes Lager in der Nähe von Mexico zu

nennen, ferner verschiedene Gegenden von Ungarn, u. a. die Umgegend von Szegedin in Klein-Kumanien, das Steppengebiet der Theiß und der Donau &c., und endlich zahlreiche Seen und in der heißen Jahreszeit eintrocknende Sümpfe der Araxes-Ebene in Persien. Die Soda aus den ägyptischen Natronseen und von dem Lager bei Fezzan heißt Trona. Eine solche fand Remy zusammengesetzt in 100 Theilen aus: 42,29 anderthalb-kohlensaurem Natrium, 18,43 einfach-kohlensaurem Natrium, 8,16 Chlornatrium, 2,15 schwefelsaurem Natrium, 19,67 Wasser, 4,11 unlöslichen Substanzen, und geringen Mengen von kieselsaurem Natrium, kohlensaurem Calcium, kohlensaurem Magnesium, organischer Substanz und bromsaurem Natrium. Die mexicanische Soda, den Namen Urao führend, ist noch mehr als die ägyptische von wechselnder Zusammensetzung und enthält meistens weniger Kochsalz als diese, dafür aber häufig viel sandige Beimischungen. Die jährliche Ausbeute an natürlicher Soda in Ungarn, wo die natronhaltige Erde, Szek, einfach ausgelaugt, die Lauge eingedampft, getrocknet und calcinirt wird, veranschlagt man zu jährlich 15,000 Centner. Volland fand in 100 Theilen einer Debrecziner Soda 89,8 kohlensaures Natrium, 4,3 Kochsalz, 1,6 schwefelsaures Natrium, 1,5 phosphorsaures Natrium, 1,6 kieselsaures Natrium, 1,0 schwefelsaures Kalium, kohlensaure Erden, Eisenoxyd und Kieselerde. Das kohlensaure Natrium in den Seen und Sümpfen der Araxes-Ebene läßt sich, seinem Ursprunge nach, vielleicht auf die ausgedehnten, die Ebene begrenzenden Lavalager zurückführen und ist in der Regel von größeren Mengen Kochsalz und schwefelsaurem Natrium begleitet. — Unter den durch Gehalt an neutralem oder saurem kohlensaurem Natrium (begleitet von Kochsalz, schwefelsaurem Natrium, kohlensauren Erden) ausgezeichneten Quellen sind manche als heilkräftige Mineralquellen geschätzt: die Wasser aus dem Becken von Vichy enthalten, und zwar als wasserfreies neutrales Salz berechnet, 0,3 bis 0,5 Procent kohlensaures Natrium, Bilin 0,3, Fachingen 0,21, Ems 0,14, Marienbad 0,129, Karlsbad 0,118, Salzbrunn 0,11, Franzensbad 0,09, Selters 0,062. — Der chemische Proceß, wodurch das in der Natur reichlicher vorkommende kohlensaure Natrium aus muthmaßlich ursprünglich vorhanden gewesenem Kochsalz und schwefelsaurem Natrium gebildet ist und noch fortgesetzt sich bildet, ist noch nicht genügend aufgeklärt. Die speciell darauf gerichteten Versuche, um den Vorgang auf die, unter Mitwirkung kohlensäurehaltigen Wassers, vor sich gehende Zersetzung jener Salze mit dem kohlensauren Calcium zurückzuführen, lassen in ihren zweideutigen Resultaten keine befriedigende Deutung jenes Vorganges zu. Zur Erklärung der häufig beobachteten Krystall-Efflorescenzen an älterem und neuerem Mauerwerk, welche aus anderthalbfach kohlensaurem Natrium bestehen, nimmt man gewöhnlich an, daß das Kochsalz der (aus salzigem Lehm gebrannten) Mauersteine, ebenso dasjenige des zur Mörtelbereitung verwendeten Wassers und Sandes, oder auch das in der Bodenfeuchtigkeit enthaltene, welches sich im Mauerwerk capillar erhebt, mit dem Kalkhydrat des Mörtels eine einfache Umsetzung zu Chlorcalcium und Natron erfährt, und hierzu durch die Affinität der atmosphärischen Kohlensäure

zum Natron, vielleicht auch zugleich durch die obwaltenden, der Krystallisation des kohlensauren Natriums günstigen physikalischen Bedingungen unterstützt wird. Ein Efflorresciren von kohlensaurem Natrium aus einem feuchten Gemenge von Kalkhydrat und Kochsalz hat man auch wirklich beobachtet, dagegen nicht aus einem feuchten Gemenge von kohlensaurem Calcium und Kochsalz. Da nun auch aus ganz altem Mauerwerk, in welchem der Mörtel längst nicht mehr Aetzkalk enthält, jene Auswitterungen vorkommen, so ist für diesen Fall, und für die Bildung des kohlensauren Natriums in der Natur, noch ein anderer Erklärungsgrund aufzusuchen. Einen solchen glaubt man in der Gegenwart saurer Erdsilicate gefunden zu haben: dieselben erfahren nämlich mit Kochsalz eine theilweise Zersetzung; das hierbei entstehende kieselsaure Natrium wird durch die atmosphärische Kohlensäure zu kohlensaurem Natrium und freier Kieselsäure, welche die Fortsetzung des Processes unterstützt. — Daß geringe Mengen von kohlensaurem Natrium nicht selten auch in der Ackererde vorkommen, leitet sich aus der zuvor besprochenen Bildungsweise desselben und aus der Verwitterung natronhaltiger Silicate her, welche sich unter den sandigen Gemengtheilen des Bodens befinden.

Ueber etwaiges Vorkommen von kohlensaurem Natrium in den Pflanzen fehlt uns jede Kenntniß. Die Pflanzenaschen enthalten es hauptsächlich als Verbrennungsprodukt von Natriumsalzen organischer Säuren. Im Thierkörper dagegen sind kleine Mengen desselben neben kohlensaurem Kalium theils direct nachgewiesen, z. B. im Harn der Pflanzenfresser und in demjenigen der Omnivoren, wo sein Ursprung sich auf den Gehalt der Nahrung an pflanzensauren Natriumverbindungen zurückführen läßt und die Gegenwart kohlensaurer Alkalien sich durch Aufbrausen beim Vermischen mit Säuren zu erkennen giebt; theils ist der Nachweis, wenn auch nicht durch directe Abscheidung des kohlensauren Natriums, so doch durch berechtigte Schlußfolgerungen geführt. Dies gilt namentlich vom Blute und der Lymphe: die alkalische Reaction des Blutserums und das Vorhandensein von chemisch gebundener Kohlensäure erklären sich nicht ausschließlich aus dem vorhandenen phosphorsauren Natrium, da die auf Kohlensäure bezüglichen Absorptionsversuche, welche man mit dem an phosphorsauren Alkalien armen Blute der Pflanzenfresser vergleichungsweise gegen dasjenige der Fleischfresser angestellt hat, ein gleiches Verhalten beider Blutarten ergeben haben. Auch lassen die Reactionen, welche das Filtrat von dem durch Vermischen des Blutserums mit Alkohol gefällten Albumin giebt, die Annahme zu, daß darin saures kohlensaures Natrium enthalten sei. Aus der Menge von Kohlensäure, welche sich durch chemische Mittel aus dem Blute austreiben läßt, hat man den Gehalt des Blutes zu 0,01628 Procent, der Lymphe zu 0,056 Procent berechnet.

§. 226. Die Darstellung des kohlensauren Natriums ist, da die natürliche Soda für die großartigen technischen Verwendungen dieses Salzes nicht entfernt ausreicht, ein hochwichtiger Gegenstand der technisch-chemischen Industrie. Von ihrer ehemaligen Bedeutung zurückgetreten sind unter den künstlichen Sodaarten diejenigen, welche, ähnlich

der Pottasche aus Landpflanzen, aus der Asche von See- und Seestrandspflanzen gewonnen werden. Unter den aus dem Meere selbst zu diesem Zwecke entnommenen, durch Fluth und Stürme an die Küsten geworfenen Pflanzen prävaliren verschiedene Tang- (Fucus-) Arten, von Strandgewächsen kommen solche in Betracht, welche auf dem dauernd vom Meerwasser durchdrungenen Küstenboden theils wild wachsen, theils besonders cultivirt werden, und ebenso wie jene sich durch einen gewissen Gehalt an Verbindungen von Natrium mit organischen Säuren auszeichnen. Es gehören dahin die nach ihrem Vorkommen auf solchen und ähnlichen Standorten benannten Salsola- und Salicornia-Arten, ferner verschiedene Species von Chenopodium, Atriplex, Statice etc. Daß auch der von kohlensaurem Natrium durchdrungene Boden an den Natronseen und überhaupt der Fundorte natürlicher Soda ein Standort für Sodapflanzen sei, und aus letzteren eine entsprechende Asche gewonnen werden könne, ist leicht begreiflich. Der Proceß der Einäscherung der vorher an der Sonne stark getrockneten Pflanzen geschieht meistens auf sehr einfache Weise in runden Gruben von 1 Meter Tiefe und 1 bis 1½ Meter Durchmesser; nachdem die Grube bis über die Hälfte mit der weißgebrannten und stark zusammengesinterten Asche gefüllt ist, wird diese herausgenommen, in Stücke zerbrochen und kommt ohne weitere Trennung der löslichen Theile von den unlöslichen in den Handel. Am reichsten an kohlensaurem Natrium, nämlich bis zu 30 Procent enthaltend, ist die an den spanischen Küsten aus der dort meistens besonders cultivirten Salsola Soda gewonnene Barilla, welche nach dem Ausfuhrhafen auch Alicante-Soda heißt. Das an der französischen Mittelmeerküste in der Nähe von Narbonne aus Salicornia annua dargestellte Salicor enthält 15 Procent, die aus wildwachsenden Strandpflanzen zwischen Aigues-mortes und Frontignan gewonnene Blanquette durchschnittlich nur 5 Procent kohlensaures Natrium. Noch niedriger ist der Procentgehalt an kohlensaurem Natrium in der Varec-Soda, welche man an den Küsten der Normandie, und des Kelp, den man in Schottland und Irland aus Fucus-Arten gewinnt. Der Werth dieser Sodaarten liegt daher hauptsächlich in ihrem Jodgehalte und in den die Natriumverbindungen begleitenden Kaliumsalzen. Außerdem ist zu erwähnen die Rochetta-Soda von Sicilien, ebenso ein gleiches Fabrikat von der ägyptischen und syrischen Mittelmeerküste, ferner von der Küste des caspischen Meeres, und endlich ein relativ gehaltvolles Produkt aus den Sodapflanzen der Araxes-Ebene.

Den ersten Antrieb zu der eigentlich chemischen Fabrikation des kohlensauren Natriums, welche es möglich gemacht hat, dasselbe dem technischen Bedarf in unbegrenzter Ausdehnung und zu niedrigem Preise zur Disposition zu stellen, gab der durch die Revolution von 1789 herbeigeführte Kriegszustand Frankreichs; die auswärtigen Bezugsquellen von Soda und Pottasche waren verstopft, und es mußte für diese Alkalien, da bei ihrer verminderten Zufuhr die Pottasche noch obendrein zur Salpeterfabrikation für Kriegszwecke in Beschlag genommen war, ein Surrogat ausfindig gemacht werden, um den Ruin der Glashütten,

Seifenfabriken und anderer für das tägliche Leben unentbehrlichen Gewerbe zu verhüten. Die Aufgabe, aus dem Kochsalz, als der am unbeschränktesten zur Disposition stehenden Natriumverbindung, kohlensaures Natrium zu erzielen, konnte nur auf dem Umwege der vorherigen Darstellung von schwefelsaurem Natrium aus demselben mittelst Schwefelsäure gelöst werden. Es handelte sich also zunächst um ein zweckentsprechendes Verfahren der Zersetzung von schwefelsaurem Natrium, und wurde von der zur Prüfung der Vorschläge eingesetzten Commission die von Leblanc angegebene Zersetzung dieses Salzes durch Glühen mit Kohle und Kalk als das einzig praktisch brauchbare, die Aufgabe in jeder Beziehung lösende Verfahren erkannt. Das ganze Verfahren besteht in Folgendem: durch Behandlung des Kochsalzes mit Schwefelsäure wird dieses in schwefelsaures Natrium übergeführt, wobei als Nebenprodukt Salzsäure gewonnen wird. Das schwefelsaure Natrium wird darauf mit seinem gleichen Gewichte Kalk (kohlensaures Calcium) und etwas mehr als dem halben Gewichte zerkleinerter Kohle innig gemengt und einer ziemlich starken Hitze ausgesetzt, wobei sich die Masse unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd in kohlensaures Natrium, Schwefelcalcium und Calciumoxysulfid umsetzt. Das erhaltene Schmelzprodukt bildet eine zusammengesinterte harte bleigraue blasige Masse. Dieselbe wird zum Zwecke der Abscheidung des kohlensauren Natriums zerkleinert, in besonderen die vollständige Erschöpfung mit der geringsten Menge Wasser ermöglichenden Apparaten ausgelaugt, die Rohlauge abgeklärt, darauf, je nachdem eine reine (hochgradige) oder minder reine Soda erzielt werden soll, in eisernen Pfannen oder auf der Sohle eines besonders dazu dienenden Flammenofens eingedampft. Die im Handel vorkommenden Fabrikate unterscheiden sich sowohl in der Reinheit, wie namentlich in dem Wassergehalte, welcher der sogenannten calcinirten Soda entweder ganz fehlt oder sich auf wenige Procente beschränkt, während die krystallisirte Soda nahe an 63 Procent Wasser enthält. Durch Auflösen und Umkrystallisiren kann aus der rohen Soda ein ziemlich reines kohlensaures Natrium gewonnen werden.

Außer dem angeführten Verfahren zur Darstellung der Soda sind noch verschiedene andere in Anwendung gekommen, auf die wir uns hier aber nicht näher einlassen können. Es sei nur noch erwähnt, daß in neuester Zeit Hargreave ein Verfahren aufgefunden hat, welches die Fabrikation der Schwefelsäure überflüssig macht, indem das schwefelsaure Natrium durch directe Einwirkung von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft auf Chlornatrium gewonnen wird.

§. 227. **Die Eigenschaften des kohlensauren Natriums.** In seinem allgemeinen chemischen Charakter steht es dem kohlensauren Kalium nahe, zeigt die alkalischen Eigenschaften desselben in etwas milderem Grade, und ist daher zu denselben Verwendungen geeignet; in seinem äußeren Verhalten aber, besonders soweit sich dieses von den Beziehungen zum Wasser herleitet, treten Verschiedenheiten hervor. Das **wasserfreie Salz** ist weiß, von 2,466 spec. Gewicht, schmilzt in der Glühhitze zu einer farblosen, beim Erkalten strahlig krystallinisch er-

starrenden Flüssigkeit. Die Schmelztemperatur liegt etwas niedriger als diejenige des kohlensauren Kaliums. Gleich diesem verflüchtigt es sich bei gesteigerter Hitze, und verliert dabei etwas Kohlensäure, besonders wenn zugleich Wasserdämpfe darauf wirken, welche es zu Natronhydrat und freier Kohlensäure umsetzen. Auch verhält es sich bei Weißglühhitze ähnlich wie kohlensaures Kalium gegen Kohle, worauf ja, indem es zu Kohlenoxyd und Natrium wird, die Darstellung des letzteren beruht; ebenso gegen Phosphor, dessen Dampf schon bei schwacher Glühhitze aus der Kohlensäure Kohle abscheidet und phosphorsaures Natrium bildet. Der Umstand, daß ein Gemisch von kohlensaurem Kalium und kohlensaurem Natrium leichter schmilzt als jedes dieser Salze für sich allein, und daß bei dieser Temperatur unter Freiwerdung von Kohlensäure basische, durch wässerige Säuren leicht zersetzbare Verbindungen von Kieselsäure, resp. Thonerde mit Kali und Natron entstehen, macht es möglich, schon mit schwachen Erhitzungsmitteln durch ein solches Gemisch Silicate aufzuschließen, d. h. für die Analyse zugänglich zu machen.

Mit Wasser befeuchtet erwärmt sich das wasserfreie kohlensaure Natrium. Aus der Luft zieht es Wasser an, zerfließt dabei aber nicht wie das kohlensaure Kalium. Das gewöhnliche krystallisirte kohlensaure Natrium enthält 10 Moleküle Krystallwasser und bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur. Die Krystalle schmelzen bei 50° in ihrem Krystallwasser zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher sich bei fortgesetztem Erhitzen ein Salz von der Formel $CO_3\,Na_2 + H_2\,O$ abscheidet. Bei einer Temperatur von 30 bis 50° bilden sich in der Lösung rhombische Krystalle mit 7 Molekülen Wasser. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert das krystallisirte kohlensaure Natrium an der Luft unter der Erscheinung des Verwitterns bis zur Hälfte, bei 38° neun Zehntel des Krystallwassers; bei Temperaturen unter 10° dagegen, und in reiner Luft, deren Dunstsättigungspunkt nur wenige Grade niedriger liegt, z. B. bei Aufbewahrung des Salzes in Kellerräumen, findet keine Verwitterung statt, vielmehr nimmt entwässertes Salz, ohne dabei feucht zu werden oder wohl gar zu zerfließen, unter diesen Umständen allmälig so viel Wasserdampf aus der Luft auf, daß es der Zusammensetzung des krystallisirten Salzes nahe kommt. In Wasser löst es sich leicht, am reichlichsten bei der Temperatur von 38°. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 7 Th. bei 15° 16 Th., bei 38° 51 Th. und beim Siedepunkt (104°) 45 Th. wasserfreies Salz.

Ueber das Verhältniß des spec. Gewichts wässeriger Sodalösungen zum Gehalte an wasserfreiem kohlensaurem Natrium giebt Tünnermann folgende für die Temperatur von 15° gültige Tabelle:

Spec. Gew.	Procente wasserfreies kohlens. Natr.	Spec. Gew.	Procente wasserfreies kohlens. Natr.	Spec. Gew.	Procente wasserfreies kohlens. Natr.
1,1816	14,880	1,1167	10,044	1,0578	5,208
1,1748	14,508	1,1120	9,672	1,0537	4,836
1,1698	14,136	1,1074	9,300	1,0494	4,464
1,1648	13,764	1,1028	8,928	1,0452	4,092
1,1598	13,392	1,0982	8,556	1,0410	3,720
1,1549	13,020	1,0937	8,184	1,0368	3,384
1,1500	12,648	1,0892	7,812	1,0327	2,976
1,1452	12,276	1,0847	7,440	1,0286	2,504
1,1404	11,904	1,0802	6,768	1,0245	2,232
1,1356	11,532	1,0757	6,396	1,0204	1,850
1,1308	11,160	1,0713	6,324	1,0163	1,488
1,1261	10,788	1,0669	5,972	1,0121	1,116
1,1214	10,416	1,0625	5,580	1,0081	0,744

Die Prüfung der Sodaarten wird sich vorzugsweise auf den Procentgehalt an wasserfreiem kohlensaurem Natrium, für manche Verwendungszwecke aber auch daneben auf die Gegenwart verunreinigender Beimengungen zu beziehen haben. Ist Aetznatron zugegen, so wird dafür meistens die ihm äquivalente Menge von kohlensaurem Natrium in Rechnung gestellt, ebenso für etwa vorhandenes anderthalbfach kohlensaures Natrium.

Kohlensaures Kalium-Natrium, $CO \begin{cases} OK \\ ONa \end{cases} + 6\ H_2O$, krystallisirt beim Eindampfen der gemischten Lösungen beider Salze, und bildet sich außerdem aus der Mutterlauge von der Bereitung des Kalisalpeters durch Umsetzung von Natronsalpeter mit Pottasche. Es verwittert an trockner Luft und schmilzt leichter als jedes der beiden Salze für sich.

Das anderthalbfach kohlensaure Natrium, $CO_3\,Na_2 + 2(CO_3\,H\,Na) + 2\ H_2O$, ist ein Hauptbestandtheil natürlicher Sodaarten, namentlich der Trona- und Urao-Soda, auch der sodahaltigen Efflorescenzen feuchter Mauern. Dieselbe Verbindung entsteht aus saurem kohlensaurem Natrium, wenn die Lösung desselben rasch eingekocht und abgekühlt wird, oder wenn man ein wässeriges Gemisch gleicher Aequivalente des neutralen und sauren Salzes zusammen eintrocknet. Es ist farblos oder durchscheinend, von 2,112 spec. Gewicht, steht in der Löslichkeit zwischen dem neutralen und sauren Salze, verliert durch mehrstündiges Erhitzen der wässerigen Lösung, ebenso wie durch Glühen, so viel Kohlensäure, daß das neutrale Salz zurückbleibt; läßt man die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten, so bekommt man ein Krystallgemenge des neutralen und des sauren Salzes.

Das saure kohlensaure Natrium (doppelt kohlensaures Natron), $CO_3\,H\,Na$, darf als Bestandtheil der natürlichen Sodawässer, welche freie Kohlensäure gelöst enthalten, auch der thierischen Flüssigkeiten, in

denen kohlensaures Natrium und freie Kohlensäure enthalten sind, angenommen werden. Seine Darstellung geschieht nach denselben Principien, wie diejenige des entsprechenden Kaliumsalzes; sie ist wegen der häufigen Anwendung des Salzes zu mancherlei praktischen und namentlich auch zu diätetischen Zwecken (in letzterer Beziehung darf nur an das unter dem Namen Bullrich'sches Salz populär gewordene Präparat erinnert werden) ein nicht untergeordneter Gegenstand der chemischen Technik. Für experimentell-chemische Zwecke hat das saure kohlensaure Natrium neben den auf seinem Gehalte an 2 Aequ. Kohlensäure beruhenden Verwendungen noch die besondere Bedeutung eines Materials der Darstellung von reinem neutralem Salze, da, indem es aus letzterem entsteht, dessen verunreinigende Beimengungen entweder in der Mutterlauge bleiben, oder aus dem fertigen sauren Salze durch Behandlung mit wenig kaltem Wasser sich auswaschen lassen. — Es krystallisirt in geschobenen vierseitigen Tafeln, die Krystalle sind jedoch in dem gewöhnlichen käuflichen Präparate so klein, daß die Masse mehr als ein feines Pulver erscheint. An trockner Luft halten sie sich unverändert, an feuchter Luft dagegen verlieren sie allmälig Kohlensäure, bis sie in anderthalbfach kohlensaures Salz verwandelt sind; mit wenig Wasser übergossen verlieren sie noch schneller Kohlensäure, und es bleibt zuletzt nur neutrales Salz. Die eigentliche wässerige Lösung des Salzes (mehr als 13 Theile Wasser enthaltend) ist selbst bei dauernder Einwirkung der Luft, wenn nur das verdunstende Wasser immer wieder ersetzt wird, beständig; im Vacuum über Schwefelsäure aber entwickelt sie fortgesetzt Kohlensäure. Diese Zersetzung erleidet das saure kohlensaure Natrium auch beim Erhitzen der wässerigen Lösung; wird dasselbe längere Zeit fortgesetzt, so findet man nachher nur noch neutrales Salz gelöst. Das trockene Salz verliert schon bei mäßigem Erhitzen Wasser und Kohlensäure, beschleunigt bei höherer Temperatur. Von kaltem Wasser gebraucht es 13 Gewichtstheile zu seiner Auflösung. Im alkalischen Geschmack und in der Wirkung auf Pflanzenfarben steht das saure kohlensaure Natrium dem neutralen Salze weit nach.

§. 228. Salpetersaures Natrium (Chilisalpeter, Natronsalpeter), NO_3Na. Die für die Landwirthschaft hochwichtigen Beziehungen, welche sich aus dem Vorkommen salpetersaurer Salze und aus ihrer Bedeutung als Pflanzennahrungsstoffe herleiten, sind größtentheils schon beim Stickstoff, bei der Salpetersäure und beim salpetersauren Kalium erörtert, oder ergeben sich in ihrer besonderen Anwendung auf das salpetersaure Natrium aus dem dort Gesagten von selbst. Es ist daher hier nur noch das jenes Salz speciell Angehende hinzuzufügen. In Chili und nahe an dessen Grenze in dem unfruchtbaren peruanischen Districte Atacama, unfern des Hafens Iquique, finden sich in einer Längserstreckung von vielen Meilen, und in wechselnder meistens 2 bis 3 Fuß betragender Mächtigkeit, von Thon bedeckte vielfach zu Tage kommende Lager eines Salzes, welches durch Umkrystallisiren unvollkommen gereinigt, als roher Chilisalpeter über Lima nach Europa gebracht wird. Vermöge der leichten Gewinnung und des dadurch bedingten niedrigeren Preises im Vergleich mit andern salpetersauren Salzen

bildet der Chilisalpeter das Hauptmaterial für die Fabrikation der Salpetersäure und für alle verwandten technischen Verwendungen, denen er direct oder mittelst des aus ihm erst dargestellten Kalisalpeters dient. Als Düngemittel kann er unter Umständen vorzügliche Erfolge herbeiführen, wenn es darauf ankommt, den Vegetationsproceß durch Zufuhr leicht assimilirbarer Stickstoffverbindungen zu beleben und zu unterstützen.

Die Behandlung, welche die in den Salpeterlagern Chilis und Perus enthaltene Masse erfährt, um Handelswaare zu werden, besteht einfach darin, daß man sie mit kochendem Wasser auszieht, die Lauge durch Eindampfen in Pfannen auf den gehörigen Concentrationsgrad bringt und nach gehöriger Abklärung in Bohlenkästen der Krystallisation überläßt; die ausgeschiedenen von der Gegenwart organischer Substanzen bräunlich gelb gefärbten Krystalle werden, nachdem die Mutterlauge davon abgelassen, an der Sonne getrocknet. Zu landwirthschaftlicher Verwendung bedarf dieser rohe Chilisalpeter keiner weiteren Reinigung, eine solche wird jedoch häufig selbst zu diesem Zwecke noch besonders vorgenommen, da sie, sofern sie sich auf einfaches Umkrystallisiren beschränkt, sich mit wenig Kosten ausführen läßt. Der Gehalt des im Handel vorkommenden Chilisalpeters an salpetersaurem Natrium ist an 90 bis 99 Procent, und außerdem findet sich mehr durch Kochsalz verfälschte Waare, so daß der Consument immer Ursache hat, eine genaue Werthbestimmung vorzunehmen. Die den verminderten Procentgehalt an salpetersaurem Natrium im Chilisalpeter bedingenden Begleiter des Hauptbestandtheils sind: Kochsalz (2 Procent und darüber betragend), schwefelsaures Natrium, schwefelsaures Kalium, salpetersaures Kalium, salpetersaures Magnesium, Spuren von salpetersaurem Calcium, und endlich mehr oder weniger Wasser, welches durch die Hygroscopicität des salpetersauren Natriums meistens erst während der Versendung und Aufbewahrung aus der Luft angezogen ist. Unter den beim Umkrystallisiren in die Mutterlauge übergehenden Salzen ist besonders ein leicht nachweisbarer Gehalt an Jodnatrium und jodsaurem Natrium bemerkenswerth. Reichardt fand in 100 Theilen einer solchen Mutterlauge, deren spec. Gewicht 1,386 betrug: 23,3 salpetersaures Natrium, 8,6 Chlornatrium, 2,2 schwefelsaures Magnesium, 1,1 Chlormagnesium, 0,44 jodsaures Natrium und 63,3 Wasser. Besprengt man den pulverisirten Chilisalpeter mit etwas Salpetersäure und erwärmt ihn damit einige Zeit, so bewirkt man eine vollständige Zersetzung der Chloride und erhält durch Umkrystallisiren ein fast vollkommen reines Salz.

Der Chilisalpeter krystallisirt hexagonal, gewöhnlich in Rhomboëdern, welche sich der Würfelform sehr nähern. Spec. Gewicht = 2,23. An gewöhnlicher Luft wird er durch Wasseranziehung feucht; in mit Wasserdampf gesättigter Luft zerfließt er vollständig. Im Wasser löst er sich schnell und unter starker Wärmebindung; 1 Theil Salz braucht bei 0° 1,25 Theile Wasser zu seiner Auflösung, bei 18,5° 1,14 Theile; bei — 6° löst sich 1 Th. in 1,58, bei 119° in 0,46 Theilen Wasser; das spec. Gewicht der bei 18,75° gesättigten Lösung ist = 1,377; die Siedetemperatur der concentrirten Lösung liegt bei 122°, das fortgesetzte Kochen

einer solchen Lösung giebt daher ein Mittel, die genannte Temperatur dauernd einzuhalten. Von 93procentigem Weingeist gebraucht das salpetersaure Natrium bei 19 bis 20° 108, von 62procentigem 13,5 Theile zu seiner Auflösung. Bei 313° schmilzt das salpetersaure Natrium zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weißen, harten, strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Beim Glühen verhält es sich ähnlich wie Kalisalpeter: es entwickelt sich daraus unter Bildung von salpetrigsaurem Natrium zuerst Sauerstoffgas, dann zugleich Stickstoff, gemengt mit etwas Untersalpetersäuredampf.

§. 229. Schwefelsaures Natrium, neutrales (Glaubersalz), $SO_4\ Na_2 + 10\ H_2\ O$. Es gehört, wie schon nach seinen Bestandtheilen sich vermuthen läßt, zu den, besonders in wässeriger Lösung, häufig in der Natur vorkommenden Salzen. In fester Form findet es sich in Spanien unter dem Namen Thenardit, in Verbindung mit schwefelsaurem Calcium als Glauberit. Wasserhaltig, theils nadelförmige und spießige Krystalle, theils tropfsteinartige Massen, krustenartigen oder mehlartigen Ueberzug bildend, tritt es eingesprengt in Gyps- und Mergelarten der verschiedenen Steinsalzlagerstätten, auch aus solchen Gesteinen, desgleichen aus Lava auswitternd auf, ferner als Efflorescenz in salzigen Steppen und in der Nähe salziger Seen, überhaupt unter ähnlichen Verhältnissen wie die natürliche Soda und in Begleitung derselben. In wässeriger Lösung ist das Glaubersalz neben Kochsalz und schwefelsaurem Magnesium ein häufiger Bestandtheil von Salzseen, z. B. denen des Kaukasus, Ungarns, Aegyptens, und in Mineralwässern, so namentlich denen von Karlsbad, Püllna, Eger, Saidschütz, Bilin u. a. Enthält ein salinisches Wasser, z. B. das Meerwasser, oder ein Soolwasser, Kochsalz neben schwefelsaurem Magnesium, so ordnen sich beim Eintreten der Bedingungen der geringeren Löslichkeit des schwefelsauren Natriums die Bestandtheile so um, daß letzteres sich abscheidet und Chlormagnesium gelöst bleibt; dies findet z. B. statt, wenn man die Meerwasser- oder Soolmutterlauge der Winterkälte aussetzt, da das Glaubersalz bei 0° über 8 Gewichtstheile Wasser zu seiner Auflösung verlangt. Auch aus einer gemischten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Kochsalz krystallisirt in der Winterkälte schwefelsaures Natrium. — Das Vorkommen des schwefelsauren Natriums im lebenden Körper betreffend darf auf das bei der Schwefelsäure und dem schwefelsauren Kalium darüber Gesagte Bezug genommen werden.

Die Darstellung des schwefelsauren Natriums, deren Bedeutung als Ausgangspunkt für die künstliche Sodafabrikation an dem betreffenden Orte schon hervorgehoben ist, knüpft sich zum Theil an die technischen Processe, bei denen es als Nebenprodukt gewonnen wird, wie bei der Darstellung von Salzsäure und Salpetersäure aus Kochsalz resp. Natronsalpeter mittelst Schwefelsäure, des Salmiaks aus schwefelsaurem Ammonium und Kochsalz, bei der Glasfabrikation als Bestandtheil der von glaubersalzhaltiger Soda herrührenden Glasgalle, und besonders bei der Gewinnung des Kochsalzes, dessen Mutterlaugen- und Pfannensteinabfall von manchen Salinen große Mengen Glaubersalz liefert: der aus

einem Gemenge von Kochsalz und der wasserfreien Verbindung von schwefelsaurem Natrium und schwefelsaurem Calcium bestehende Pfannenstein giebt, mit Wasser ausgelaugt, welches das Doppelsalz zersetzt, eine glaubersalzhaltige Lösung, indem der Gyps ungelöst bleibt; aus der gesättigten Lösung läßt man, ebenso wie aus der Mutterlauge, in der Winterkälte das Glaubersalz herauskrystallisiren; die nicht gesättigten Auszüge aus dem Pfannenstein werden zur Extraction neuen Pfannensteins verwendet, die von den Pfannensteinauszügen übrig bleibenden Laugen durch Eindampfen wieder auf Kochsalz, Pfannenstein und Mutterlauge verarbeitet, und letztere beide je neuen in Arbeit genommenen Portionen zugesetzt. — Die mit den großen Sodafabriken verbundene Darstellung des schwefelsauren Natriums aus Kochsalz und Schwefelsäure erweist sich meistens nur rentabel durch Verbindung mit der Fabrikation der dazu nöthigen Schwefelsäure, da die rohe oder nur durch Eindampfen in Bleipfannen concentrirte Kammersäure (von 50 bis 60° B.) dazu verwendbar ist. Der Proceß der Zersetzung des Kochsalzes geschieht in besonders dazu construirten Flammenöfen mit einer vorderen von der Flamme direct getroffenen Abtheilung, und einer hinteren von der Ofenhitze nur mäßig erwärmten; in letzterer befindet sich die bleierne oder eiserne Pfanne, welche zur ersten Aufnahme des Kochsalzes und der Schwefelsäure dient; die von hier entweichenden Salzsäuredämpfe werden durch ein Rohr in Vorlagen mit Wasser geleitet und verdichtet; ist der größte Theil des Kochsalzes zersetzt, so kommt der Inhalt der Pfanne in die vordere Abtheilung, wo bei der vollen Hitze der Feuergase die Zersetzung sich vollendet; die mit den Feuergasen entweichenden Säuredämpfe gehen, ehe sie in den Schornstein gelangen, durch besondere unter dem Ofen hinführende Kanäle, welche an beiden Seiten mit einer Reihe von zur Condensation der Salzsäure bestimmten Vorlagen in Verbindung stehen. Eine andere Art von Ofeneinrichtung, welche continuirlichen Betrieb und eine tägliche Verarbeitung von 36 Centnern Kochsalz gestattet, wobei aber alle Salzsäure, gemischt mit den Ofengasen, entweichen muß, ist mit einem 30 bis 40 Fuß hohen Thurme verbunden, welcher mit großen Coaksstücken gefüllt und durch eine in der Mitte vom Boden bis einige Fuß unter der obern Deckplatte gehende Scheidewand in 2 Abtheilungen getheilt ist; die Feuergase gehen, während fortwährend Wasser über die Coaksstücken rieselt, in den Thurmschacht, auf der einen Seite aufwärts, also dem Wasser entgegen, auf der andern Seite steigen sie abwärts und gelangen von hier durch einen Kanal in den hohen Ableitungsschornstein; das durch den Coaksthurm geflossene mit Salzsäure geschwängerte Wasser sammelt sich in einem unterirdischen Behälter. Das bei dem Betriebe des einen und des andern Ofens unvermeidliche Uncondensirtbleiben von mindestens ein Drittel der entwickelten Salzsäure, und die nachtheiligen Wirkungen, welche diese in großem Umkreise auf die Vegetation verbreitet, gegenüber dem sich immer mehr steigernden Werthe der wässerigen Salzsäure, hat zur Construction von Muffelöfen geführt, bei denen das Kochsalz-Schwefelsäuregemisch gar nicht mit den Feuergasen in Berührung kommt, und bis zu 92 Procent sämmtlicher

Salzsäure in einem System von mit Wasser gefüllten Vorlagen (sogen. Bombonnes) condensirt wird. Die hierbei gewonnene Salzsäure wird meistens zur Chlorkalkfabrikation benutzt.

Eigenschaften. Wasserfrei, in durchscheinenden Rhombenoktaëdern des 2 und 2gliedrigen Systems, scheidet sich das schwefelsaure Natrium aus der wässerigen Lösung ab, wenn die Temperatur über 40° beträgt. In Folge der Anziehung von Feuchtigkeit beschlagen die Krystalle an der Luft mit einem weißen Ueberzuge. Bei starker Rothglühhitze schmilzt das Salz zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten blättrig krystallinisch erstarrt. — Die großen durchscheinenden Krystalle des gewöhnlichen Glaubersalzes mit 10 Mol. Wasser bilden sich bei niederer Temperatur in der wässerigen Lösung; sie gehören dem 1 und 2gliedrigen System an, verwittern bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, in Folge der Abdunstung des Krystallwassers, und verlieren dasselbe vollständig, wenn die Dunstsättigungstemperatur unter 10° liegt; in feuchter Luft verwittern sie entweder gar nicht oder unvollständig; aus mit Wasserdampf gesättigter Luft nimmt sogar das verwitterte Salz, indem es zu dem mehrfachen Volumen aufschwillt, alle 10 Atome Krystallwasser und außerdem etwas hygroscopisches Wasser auf. Bei ungefähr 35° schmilzt das Glaubersalz in seinem Krystallwasser; dabei scheidet sich theilweise ein minder wasserhaltiges Salz ab; bei 81,2° ist das ausgeschiedene Salz wasserfrei. Die Löslichkeit des Glaubersalzes in Wasser steigert sich mit Erhöhung der Temperatur bis sie bei 33° am größten ist, über diese Temperatur hinaus vermindert sie sich wieder etwas: 1 Th. des 10 Mol. Wasser haltenden Salzes erfordert bei 0° 8,22, bei 18° 2,08, bei 25° 1 Th., bei 33° nur 0,31 Wasser zur Auflösung, bei 50,4° aber schon wieder 0,38, bei 100° 0,41 Theile. Die wässerige Lösung schmeckt bitterlich salzig, dabei kühlend; sie reagirt gegen Lackmus- und Curcumafarbstoff neutral, gegen Fernambuk dagegen alkalisch. — Das Glaubersalz bildet bei Abschluß der Luft und bei langsamem Erkalten leicht übersättigte Lösungen, aus denen sich Krystalle mit 7 Molekülen Wasser abscheiden.

§. 230. Saures schwefelsaures Natrium, $SO_4\,H\,Na$, scheidet sich in großen farblosen Krystallen ab aus einer in der Wärme verdampfenden Lösung gleicher Aequivalente des neutralen Salzes und Schwefelsäure; bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich Krystalle mit 1 Mol. Wasser. Das Salz schmilzt über 315° erhitzt und erleidet bei stärkerem Erhitzen eine ähnliche Zersetzung wie das entsprechende Kaliumsalz. Von Wasser wird es leichter als das Kaliumsalz in neutrales Salz und wässerige Schwefelsäure zersetzt; dieselbe Zersetzung wird durch Weingeist bewirkt. In trockner Luft halten sich die Krystalle unverändert, in feuchter Luft zerfließen sie langsam. Da die Temperatur, bei welcher das saure schwefelsaure Natrium Schwefelsäure abgiebt, ziemlich hoch liegt, so kann das Salz ähnlich wie saures schwefelsaures Kalium benutzt werden, um durch Zusammenschmelzen mit manchen durch wässerige Säuren schwer zersetzbaren Silicaten diese aufzuschließen.

§. 231. Schwefligsaures Natrium. Wird in eine Lösung

von kohlensaurem Natrium so lange Schwefligsäuregas geleitet, als sie dasselbe absorbirt, so bildet sich unter Entweichen der Kohlensäure saures schwefligsaures Natrium; dasselbe scheidet sich auch aus einer warm mit schwefliger Säure übersättigten Sodalösung beim Erkalten krystallisirt und nach der Formel $SO_3\ H\ Na$ zusammengesetzt ab; es riecht nach schwefliger Säure, reagirt sauer, schmeckt schrumpfend, verliert an der Luft schweflige Säure und der Rückstand verwandelt sich durch Oxydation in schwefelsaures Salz; es muß daher vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt werden. Vermischt man eine erwärmte Lösung dieses sauren Salzes mit so viel kohlensaurem Natrium, als zur Bereitung jener Lösung verwendet war, so krystallisirt beim Erkalten neutrales schwefligsaures Natrium, $SO_3\ Na_2 + 7\ H_2\ O$; dasselbe ist leicht in Wasser löslich; die Lösung reagirt alkalisch, scheidet beim Erhitzen ein wasserärmeres Salz ab. Beim Erhitzen auf 150° verlieren die Krystalle alles Wasser ohne zu schmelzen; in höherer Temperatur wird das Salz zu einem gelbrothen geschmolzenen Gemisch von Schwefelnatrium und schwefelsaurem Natrium.

Das unterschwefligsaure Natrium verdient hier noch besonders erwähnt zu werden, da es in der Photographie, und als sogenanntes Antichlor zur Unschädlichmachung des bei der Chlorbleiche in den Zeugen zurückgebliebenen Chlor- (Unterchlorigsäure-) Restes ausgedehnte Anwendung findet. Die Zusammensetzung des gewöhnlichen krystallisirten Salzes wird durch die Formel $S_2\ O_3\ Na_2 + 5\ H_2\ O$ ausgedrückt; aus der heißen wässerigen Lösung krystallisirt es ohne Krystallwasser. Es bildet sich bei verschiedenen Processen und kann u. a. als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation auftreten. Die Darstellung geschieht am besten in der Weise, daß man durch Natronlauge, welche in der Siedhitze mit Schwefel gesättigt ist, Schwefligsäuregas leitet, bis eine filtrirte Probe nur noch blaßgelb gefärbt ist; das Filtrat wird dann schnell bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, die Flüssigkeit mit der Hälfte ihres Volums Weingeist geschüttelt; das Gemisch scheidet sich beim Stehen in eine obere gelbliche, weingeistige Schicht, welche Schwefelnatrium gelöst enthält, und eine untere farblose, wässerige, aus welcher das gebildete unterschwefligsaure Natrium in großen 2 und 2gliedrigen Krystallen anschießt. Das Salz ist farb- und geruchlos, luftbeständig, schmeckt kühlend mit bitterem schwach alkalischem und schwefligem Nachgeschmack; es ist leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich; die wässerige Lösung reagirt neutral, zersetzt sich in luftdichten Gefäßen aufbewahrt allmälig in Schwefel und schwefligsaures Natrium, bei Luftzutritt bildet sich unter Schwefelabsatz schwefelsaures Natrium. Die Benutzung dieses Salzes in der Photographie gründet sich auf die Eigenschaft seiner Lösung, Jodsilber und ähnliche Verbindungen aufzulösen; die Chlorsilberlösung dient zum Versilbern von Kupfer und Messing.

§. 232. Phosphorsaures Natrium. Verbindungen von Phosphorsäure mit Natrium könnten wohl unter gewissen Umständen in der unorganischen Natur sich bilden, ein besonderes Vorkommen derselben in der Mineralwelt ist jedoch bis jetzt nicht beobachtet. Daß sie im thierischen Dünger enthalten sind und durch denselben in den Boden

kommen, ergiebt sich aus dem Folgenden. Die relativ geringen Mengen von Natriumverbindungen in den Pflanzen und die hervortretenden Beziehungen der Phosphorsäure zum Kali in allen phosphorsäurereicheren Pflanzentheilen lassen vermuthen, daß phosphorsaures Natrium als solches an den chemischen Vorgängen in der Pflanze nicht betheiligt sei; es wird daher auch bei der Berechnung der analytischen Resultate von der Untersuchung der Pflanzenaschen das Natrium gewöhnlich dem vorhandenen Chlor zugetheilt oder an eine andere Säure gebunden angenommen. Im Thierkörper dagegen spielt das phosphorsaure Natrium, zu dessen Bildung andere phosphorsaure Salze der Nahrung und Kochsalz das Material abgeben, eine nicht unwichtige Rolle. Selbstverständlich kann hier wie bei allen natürlichen phosphorsauren Salzen nur von Natriumverbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure die Rede sein, und in der Regel wird man das Vorhandensein des einfach-sauren und des zweifach-sauren Salzes anzunehmen haben (letzteres besonders in den sauer reagirenden Flüssigkeiten des thierischen Körpers). Im Uebrigen verweise ich auf das beim phosphorsauren Kalium, besonders über den Unterschied in der Vertheilung dieser beiderlei phosphorsauren Alkalien Gesagte, und erinnere außerdem an die wahrscheinliche Mitwirkung der sauren phosphorsauren Alkalien für die saure Beschaffenheit der betreffenden thierischen Flüssigkeiten, ferner an die umgekehrte Bedeutung der neutralen phosphorsauren Alkalien, und die daraus sich herleitende Betheiligung derselben an der Kohlensäurebindung im Blute, also an dem vitalen Gasaustausche, wobei nach Liebig's Auffassung die phosphorsauren und kohlensauren Alkalien sich gegenseitig vertreten können. Als Beispiele des Mengenverhältnisses von Phosphorsäure und Natrium in mehreren Theilen des Thierkörpers führe ich an, daß man in 100 Theilen Blutasche verschiedener Thiere 5 bis 12 Procent Phosphorsäure und 6 bis 13 Procent Natron neben ungefähr ebenso viel Kali gefunden hat; ferner in 100 Theilen der löslichen Salze von Pferdefleisch 11,1 phosphorsaures Natrium gegen 83,27 phosphorsaures Kalium; Eigelb annähernd gleiche Theile beider Salze, nämlich von jedem ungefähr 25 Procent; Rindsgalle 14,51 phosphorsaures Natrium gegen 6,78 phosphorsaures Kalium. Da der Urin der Pflanzenfresser überhaupt keine Phosphorsäure enthält, so kann von einem Gehalte desselben an phosphorsaurem Natrium nicht die Rede sein. In Kothasche von Pferden waren 7,92 Phosphorsäure, nur 0,61 Natron und 9,33 Kali, im Kuhkothe 17 Phosphorsäure, 6,3 Natron und 17,15 Kali.

Der bekannteste Repräsentant der verschiedenen Verbindungsformen des phosphorsauren Natriums ist das einfach-saure phosphorsaure Natrium, $PO_4HNa_2 + 12H_2O$ (gewöhnliches phosphorsaures Natron). Man erhält es, indem man zu kochender wässeriger Phosphorsäure kohlensaures Natrium bis zur alkalischen Reaction zusetzt, die klar filtrirte Flüssigkeit bis zum gehörigen Concentrationsgrade eindampft und zur Krystallisation kalt hinstellt. Im Großen stellt man es aus Knochenasche dar. Die Krystalle sind schief rhombische Säulen; sie verwittern durch Wasserverlust an der Luft, schmelzen in gelinder Wärme und geben

bis ungefähr 300° erhitzt alles Krystallwasser ab; bei noch mehr gesteigerter Hitze geben sie auch das basische Wasser ab, und das Salz verwandelt sich in pyrophosphorsaures Natrium, welches in der Glühhitze schmilzt, darauf beim Erkalten eine Zeit lang syrupförmig bleibt und zuletzt zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Das einfach-saure phosphorsaure Natrium löst sich in 4 Theilen kaltem, 2 Theilen heißem Wasser; die Lösung schmeckt mild salzig und reagirt schwach alkalisch; sie absorbirt reichlich Kohlensäuregas, welches dabei chemisch gebunden wird und ein sehr schwach saures Reagiren der Lösung gegen Lackmus bewirkt. Das Salz selbst wird durch die aufgenommene Kohlensäure nicht verändert. Verdampft man die Lösung des Salzes bei 33°, so krystallisirt es mit 7 Molekülen Krystallwasser und verwittert nicht.

Das neutrale phosphorsaure Natrium, $PO_4\,Na_3 + 12\,H_2\,O$, ist in der Lösung enthalten, welche man durch Vermischen von Phosphorsäure oder der Lösung des einfach-sauren Salzes mit überschüssiger Natronlauge erhält; auch entsteht es durch Glühen von 1 Mol. des einfach-sauren Salzes mit 1 Mol. Natriumhydroxyd oder $^1/_2$ Mol. kohlensaurem Natrium. Es bildet dünne, sechsseitige Prismen, die sich in 5 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen und schon unter 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen; die Lösung schmeckt kühlend alkalisch und absorbirt aus der Luft Kohlensäure, durch deren Einwirkung es in das einfach-saure Salz verwandelt wird.

Das zweifach-saure phosphorsaure Natrium, $PO_4\,H_2\,Na + H_2\,O$, wird dargestellt, indem man zu der Lösung des einfach-sauren Salzes so lange Phosphorsäure fügt, bis das Gemisch mit Chlorbaryumlösung keinen Niederschlag mehr giebt, darauf wird die Lösung stark eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Es ist in Wasser leicht löslich; die Lösung reagirt sauer.

Die Salze der Pyro- und Metaphosphorsäure bieten vom agriculturchemischen Gesichtspunkte aus kein Interesse, und mag deshalb hier nur auf das bei der Besprechung dieser Säuren Gesagte hingewiesen werden.

§. 233. Kieselsaures Natrium ist ein Bestandtheil vieler Silicat-Mineralien, welche als Gebirgsartengemenge und durch die hieraus sich herleitenden agronomischen Beziehungen uns interessiren. Was im Hinblick auf diesen Gesichtspunkt sich im Allgemeinen über derartige alkalihaltige Silicate sagen läßt, ist schon bei der Kieselsäure und beim kieselsauren Kalium zur Sprache gekommen, und das Specielle von den natronhaltigen Silicaten wird, da sie Thonerdeverbindungen sind, unter letzteren seine Stelle finden.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $Si\,O_3\,Na_2 + 8\,H_2\,O$ erhält man, wenn eine Lösung von 1 Mol. Kieselsäure-Anhydrid (amorph) in 2 Mol. Natriumhydroxyd eingedampft und die concentrirte syrupähnliche Lösung in einer Kältemischung unter Umrühren stark abgekühlt wird. Aus dem sich dabei abscheidenden Krystallbrei werden durch Umkrystallisiren aus Wasser große monokline Krystalle erhalten, die in Wasser leicht löslich sind, aus der Luft Kohlensäure anziehen und durch

dieselbe zersetzt werden. Kieselsäure und Natriumhydroxyd schmelzen in verschiedenen Verhältnissen gemischt zusammen; die entstehenden Verbindungen sind aber nur als amorphe Massen bekannt.

Beim kieselsauren Kalium ist schon von den Alkalisilicaten die Rede gewesen, welche bei möglichst hohem Kieselsäuregehalte doch noch in Wasser löslich sind, und welche wegen dieses Umstandes sowie wegen der glasartigen Beschaffenheit im geschmolzenen Zustande und der beim Eintrocknen glasartig werdenden Beschaffenheit einer auf feste Oberflächen aufgestrichenen dickflüssigen Lösung Wasserglas genannt werden. Das Natronwasserglas hat vor der entsprechenden Kaliverbindung den Vorzug, daß bei gleicher Concentration die wässerige Lösung dünnflüssiger ist, und daß es sich wegen des Unterschiedes der Kali- und Natronpreise viel wohlfeiler herstellen läßt, daher auch für praktische Zwecke eine weit ausgedehntere Anwendung in allen den Fällen zuläßt, wo es nicht auf die größere Festigkeit des Kaliwasserglases und die Eigenschaft dieses Präparates, auf der Luft exponirten Flächen nicht auszuwittern, wesentlich ankommt. Die schon von Fuchs 1826 empfohlene Anwendung eines Wasserglasüberzuges auf Holz, um dasselbe vor Leichtentzündlichkeit zu sichern, hat sich bei vielen Versuchen bewährt, und es hat sich dabei zugleich gezeigt, daß ein Wasserglasüberzug verbunden mit einem Kalkanstrich das Holz vermöge des demselben gewährten Schutzes vor Feuchtigkeit und dem schädlichen Einflusse der Atmosphärilien außerordentlich conservirt. Den schönen Künsten ist das Wasserglas dienstbar geworden durch seine Anwendung für die Stereochromie, d. i. Wand- oder Monumentenmalerei auf Mörtelgrund; es dient hierbei als Bindemittel für den Malgrund und die aufgebrachten Farben. Die Anstriche mit Wasserglas, welche den Oel- und Lackfirniß ersetzen sollen, verlangen, um im Freien auszuhalten, einen besonderen das Wasserglas bindenden Zusatz. Auch in der Färberei, zum Befestigen und Niederschlagen der Beizen auf die Pflanzenfaser, hat das Wasserglas Anwendung gefunden. Außer vielfacher anderweitiger Anwendung des Wasserglases mag hier noch seiner Benutzung zur Conservirung der Eier gedacht werden, welche darin besteht, daß dieselben mit einer die Poren der Schale gänzlich verschließenden concentrirten Wasserglaslösung überzogen und dann trocken aufbewahrt werden.

§. 234. Borsaures Natrium. Der als Flußmittel beim Löthen, als Material zur Darstellung gewisser feiner Gläser und Glasuren, als Reagens bei Löthrohrversuchen, ferner zu medicinischen und anderen praktischen Zwecken dienende Borax ist das saure Natriumsalz der Borsäure von der Zusammensetzung $B_4 O_7 Na_2 + 10 H_2 O$. Der Borax kommt mehrfach in der Natur vor, besonders in dem Wasser verschiedener Seen Asiens, von wo er unter dem Namen Tinkal in den Handel gebracht wird. Der Tinkal ist eine grauweiße mit einer fettigen Masse umkleidete krystallinische Substanz; durch Auflösen und langsames Krystallisiren von den verunreinigenden Beimengungen befreit giebt er den käuflichen Borax, der in der Regel einer nochmaligen Reinigung durch Umkrystallisiren unterworfen wird. Den größeren Theil des zur Ver-

wendung kommenden Borax gewinnt man aus der von Toskana bezogenen Borsäure, und zwar einfach dadurch, daß man 10 Gewichtstheile derselben mit 12 Th. krystallisirtem kohlensaurem Natrium zusammen in heißem Wasser auflöst und zur Krystallisation hinstellt. Bei einer Temperatur von 56° krystallisirt er mit 10 Mol. Wasser in großen scharfen rectangulären Säulen; an trockner Luft verwittern die Krystalle etwas an der Oberfläche; 1 Th. derselben löst sich in 14 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 2 Th. kochendem Wasser. Die Auflösung schmeckt gelinde zusammenziehend und schwach alkalisch; gegen Pflanzenfarben reagirt sie gleichfalls schwach alkalisch; aus der Luft nimmt die kalt gesättigte Lösung Kohlensäure auf und reagirt dann schwach sauer. Im Feuer bläht sich der krystallisirte Borax unter Wasserverlust zu einer voluminösen schwammigen Masse auf; dieser calcinirte Borax fließt in der Glühhitze zu farblosem Boraxglas zusammen; dasselbe ist durchsichtig, spröde, wird an der Luft durch Anziehung von etwas Wasser undurchsichtig; im geschmolzenen Zustande löst es viele Metalloxyde, indem diese sich damit zu glasartigen Doppelverbindungen vereinigen; hierauf und auf dem starken Adhäriren des geschmolzenen Boraxglases an festen Oberflächen beruht die Anwendung des Borax beim Hartlöthen, welches verlangt, daß die bei der starken Hitze an den zu vereinigenden Metallflächen sich bildenden Oxyde gleich im Entstehen hinweggenommen werden. Bei der Benutzung des Borax zu Löthrohrversuchen benutzt man hauptsächlich die charakteristische Färbung, welche eine im Oehr des Platindrahtes geschmolzene Boraxperle durch Aufnahme verschiedener Metalloxyde annimmt, zur Erkennung der letzteren. — Aus wässeriger Lösung von über 56° krystallisirt der Borax in spröden Oktaëdern, welche nur 5 Mol. Wasser enthalten, vom gewöhnlichen Borax sich auch durch größere Härte und dadurch unterscheiden, daß sie bei Temperaturwechsel nicht zerspringen.

Das neutrale borsaure Natrium, $BO_2\,Na + 4\,H_2\,O$, erhält man durch Glühen von 2 Mol. krystallisirtem Borax und 1 Mol. entwässertem kohlensaurem Natrium. Durch aus der Luft aufgenommene Kohlensäure wird dies Salz in Borax und kohlensaures Natrium zersetzt.

Das Lithium.

Zeichen: Li, Atomgewicht = 7.

§. 235. Das 1817 von Arfvedson entdeckte Lithium ist ein sehr verbreitetes Element, welches sich jedoch in der Regel in so kleinen Mengen findet, daß seine Nachweisung nur mit Hülfe der Spectralanalyse möglich ist. Um es in Silicatmineralien, deren Lithiumgehalt verschwindend klein ist, nachzuweisen, wird eine kleine Menge der gepulverten Substanz mit Flußsäure oder Fluorammonium digerirt und damit abgedampft, über dem Rückstande etwas Schwefelsäure abgedampft, derselbe [illegible]nn mit absolutem Alkohol ausgezogen, und der Verdunstungsrückstand

dieses Auszuges, welcher nicht mehr als $^1/_{10}$ Milligramm zu betragen braucht, an einem Platindrahte in die Flamme gebracht. Ist Lithium vorhanden, so wird sich sofort die für dieses Element charakteristische rothe Linie im Spectrum zeigen. Bei unorganischen Verbindungen, welche das Lithium nicht als Silicatverbindung enthalten, genügt es, dieselben mit Schwefelsäure abzudampfen und ebenso zu behandeln. Auf diese Weise wurde das Lithium im Quarz und Feldspath des Odenwaldes, im Meerwasser, in vielen früher nicht darauf untersuchten salinischen und sonstigen Quellwässern, in der Asche des Seetang und mancherlei anderer Pflanzen, so namentlich von Hölzern, die auf Granit wuchsen, im Tabak, Weinblättern, Weinbeeren, verschiedenen Feldfrüchten, in der Milch der von solchen Früchten genährten Thiere, und endlich in der Asche des menschlichen Blutes und Muskelfleisches gefunden.

Zu den lithiumreichsten Mineralien gehören: der ziemlich seltene, u. a. zu Arnsdorf bei Penig in Sachsen vorkommende Amblygonit mit 5 bis 11 Procent Lithion (derselbe ist eine Verbindung von hauptsächlich phosphorsaurer Thonerde und phosphorsaurem Lithium mit Fluoraluminium); ferner der in mehreren älteren Gebirgsarten verschiedener Länder vorkommende Petalit, bei dessen Untersuchung Arfvedson das Lithium entdeckte, und dessen Lithiongehalt zu durchschnittlich 3,› Procent angenommen werden kann; sodann der Lepidolith oder Lithionglimmer, in manchem Granit, z. B. zu Chursdorf bei Penig, auf Zinnerzgängen des sächsischen Erzgebirges, auf schwedischen Magneteisenlagerstätten &c. vorkommend, und 3 bis 5 Procent Lithion enthaltend; und der in schottischen, irländischen, tyroler Graniten und schwedischen Magneteisenlagerstätten vorkommende Triphan oder Spodumen mit 3 bis 6 Procent Lithion.

Unter den wegen ihrer Heilkraft geschätzten Mineralquellen sind viele, z. B. zu Kissingen, Rakoczi, Kreuznach, Homburg, Gastein, Karlsbad, Marienbad, Franzensbrunn, Pyrmont, Aachen u. m. a. als lithionhaltig zu nennen. Relativ reich an Lithion zeigte sich die Murquelle von Baden-Baden, welche 0,0105 Procent enthält; die andern Quellen dieses Badeortes enthalten $^1/_{20}$ bis $^1/_6$ dieser Menge, die meisten sonstigen lithionhaltigen Mineralquellen noch weniger. Das lithionreichste von allen bis jetzt bekannten natürlichen Wässern ist eine heiße Mineralquelle von Redrutte in Cornwallis; dieselbe enthält im Liter 0,371 Gramm Chlorlithium. — Unter den Soolbrunnen hat derjenige zu Dürkheim, dessen beim Cäsium und Rubidium noch besonders gedacht werden wird, bis zu 0,0014 Procent Lithion. Da beim Verarbeiten der Soolbrunnen auf Kochsalz das Lithium in die Mutterlauge abgeht, so sind einzelne der letzteren als besonders lithionreiche Lösungen anzusehen: die Dürkheimer Mutterlauge enthält 1,109 Procent Chlorlithium, die Kissinger 1,285, die Theodorshaller 1,45 Procent. — Selbst in gewöhnlichen Trinkwässern ist Lithion nachgewiesen worden, z. B. in einem sonst sehr reinen Trinkwasser an dem granitischen Abhange des Neckarthales in Schlierbach bei Heidelberg.

Bei einer so vielfachen Verbreitung des Lithiums drängt sich uns

die Frage auf, ob dasselbe im Pflanzen- und Thierkörper, in denen es nachzuweisen ist, nur als zufälliger Bestandtheil anzusehen sei, oder ob es zu den unentbehrlichen Stoffen gehöre? Die hierüber angestellten Versuche haben bis jetzt noch nicht zu einem entscheidenden Resultate geführt, wenn auch der Fürst zu Salm-Horstmar glaubt, nach seinen Versuchen mit Sommergerste das Lithium als für die Fruchtbildung dieser Pflanze nothwendig nachgewiesen zu haben. Schulze fand bei Vergleichung verschiedener Tabakssorten in deutschen Tabaken soviel Lithium, daß das Hineinhalten von Cigarrenasche in die Flamme genügte, sofort die charakteristische Linie im Spectrum hervorzurufen, was bei amerikanischen Tabaken nicht der Fall war.

Von den Eigenschaften des Lithiums und seiner Verbindungen genüge es Folgendes anzuführen: Das regulinische Lithium, dessen Darstellung relativ leicht durch elektrolytische Zersetzung geschmolzenen Chlorlithiums geschieht, hat das Ansehen und den Glanz des Silbers, ist sehr zähe, schmilzt bei 180°, verflüchtigt sich noch nicht in der Rothglühhitze; sein spec. Gewicht ist = 0,5936, also kleiner als dasjenige irgend eines andern festen Körpers. Es ist weniger als Kalium und Natrium zur Oxydation geneigt, entzündet sich erst bei einer Temperatur von über 100° und verbrennt mit intensivem weißem Lichte ohne Funkensprühen. Auf Wasser geworfen oxydirt es sich ähnlich wie Natrium. Das Produkt der Verbrennung des Lithiums in Sauerstoffgas ist eine gelblichweiße schwammige Masse, welche außer Lithion (Lithiumoxyd), Li_2O, eine gewisse Menge eines Superoxydes enthält.

Das Lithiumhydroxyd (Lithionhydrat) $LiOH$ wird aus kohlensaurem Lithium mittelst Aetzkalk ähnlich wie Kalihydrat dargestellt; ist eine weiße, krystallinische Masse; schmilzt noch unter Rothglühhitze; ist selbst in der Weißglühhitze nicht flüchtig; zerfließt nicht an der Luft; löst sich unter Wärmeentwickelung im Wasser, steht aber in der Löslichkeit den Hydroxyden des Kaliums und Natriums weit nach; die Lösung schmeckt und reagirt stark alkalisch.

Das Chlorlithium ist ein wasserfrei in Oktaëdern unter + 10° mit 2 Mol. Wasser krystallisirendes zerfließliches Salz, vor Chlorkalium und Chlornatrium sich durch Löslichkeit in einem Gemische gleicher Volumina absolutem Alkohol und Aether auszeichnend; beim Schmelzen verliert es einen Theil seines Chlors, die Lösung reagirt nachher in Folge stattgefundener partieller Umwandlung in Lithion alkalisch. — Das kohlensaure Lithium, CO_3Li_2, unterscheidet sich von den Kohlensäureverbindungen der andern Alkalien durch den viel geringeren Grad von Löslichkeit in Wasser: es braucht 100 Theile kalten Wassers zu seiner Auflösung, in kohlensäurehaltigem Wasser ist es löslicher, die wässerige Lösung schmeckt und reagirt schwach aber deutlich alkalisch; in Dunkelrothglühhitze schmilzt es zu einer wasserklaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer emailartigen Masse erstarrt. — Zu den für die Abscheidung des Lithions aus Salzgemischen wichtigen Verbindungen desselben gehört das durch Unlöslichkeit ausgezeichnete phosphorsaure Lithium (neutrales) $PO_4Li_3 + \frac{1}{2}H_2O$; verdampft man die Lösung eines Lithium-

salzes mit phosphorsaurem Natrium unter Zusatz von so viel Natron oder kohlensaurem Natrium, daß die Reaction alkalisch bleibt, digerirt den Rückstand mit Ammoniak und wäscht ihn mit einem Gemische gleicher Theile wässerigen Ammoniaks und Wasser aus, so zeigt er bei 100° getrocknet die erwähnte Zusammensetzung. — Aus dem Gesammtverhalten des Lithiums und seiner Verbindungen verglichen mit den übrigen Alkalien leitet sich die allgemeine Betrachtung her, daß es den Uebergang zur Gruppe der Erdalkali-Metalle repräsentirt.

Cäsium und Rubidium.

§. 236. Bunsen und Kirchhoff bemerkten zuerst 1860 bei ihren auf Benutzung der Spectralerscheinungen zu analytischen Zwecken gerichteten Untersuchungen, daß in der Mutterlauge verschiedener Mineralwässer (der Kreuznacher und Dürkheimer Soolquelle und der Thermalquelle Ungemach zu Baden-Baden) neben Kalium, Natrium und Lithium ein aus seiner Chlorverbindung durch Platinchlorid fällbares und hiernach sich ähnlich wie Kalium verhaltendes Alkalimetall enthalten sei, welches in der blauen Region des Spectrums zwei charakteristische blaue Linien verursachte und darum Cäsium (von caesius, blaugrau) benannt wurde. Die Menge dieses als Chlorverbindung in dem Mineralwasser enthaltenen Metalls ist so gering, daß aus 800 Centnern Dürkheimer Soole nur einige Gramm Untersuchungsmaterial gewonnen werden konnten. Die Trennung von Kalium wurde ermöglicht durch Darstellung eines Gemisches der Doppelverbindungen von Kaliumplatinchlorid und Cäsiumplatinchlorid; letzteres ist das bei weitem schwerer lösliche; durch Auskochen des Gemisches mit Wasser wird die Kaliumverbindung so weit ausgezogen, daß nur ein Minimum derselben bei der Cäsiumverbindung bleibt. Die weitere Reinigung beruht auf der Darstellung des kohlensauren Cäsiums, welches in absolutem Alkohol löslich ist.

Als Bunsen bald darauf sächsischen Lepidolith (es wurden 150 Kilogr. verarbeitet) auf Cäsium untersuchte, erhielt er durch Auskochen des Kaliumplatinchloridgemisches ein Produkt, dessen Spectrallinien weder mit dem Cäsium noch mit einem der andern Alkalien übereinstimmten; die hierdurch veranlaßte Vermuthung des Vorhandenseins eines neuen fünften Alkalimetalls bestätigte sich bei näherer Prüfung; wegen der charakteristischen Spectrallinien im Roth wurde das Metall Rubidium (von rubidus, dunkelroth) genannt. Dasselbe fand sich neben Cäsium in denselben Wässern, worin letzteres nachgewiesen war, relativ reichlicher jedoch in verschiedenen Lepidolithen: der zu Rozena in Mähren vorkommende z. B. enthält 0,2 Procent Rubidiumoxyd, und einzelne andere noch mehr; dagegen wurden in der Dürkheimer Soole nur 2 Zehnmillionstel, in der dortigen Bademutterlauge gegen 4 Hunderttausendstel Chlorrubidium gefunden. Bei der Verarbeitung von Lepidolith auf Lithion, welches zur künstlichen Mineralwasserfabrikation Verwendung findet, fallen rubidiumreiche Salzrückstände ab; dieselben können als

Material zur Darstellung von Rubidiumverbindungen dienen. Die vollkommene Trennung des Rubidiums von Cäsium gründet sich darauf, daß das saure weinsteinsaure Rubidium minder löslich in Wasser ist, als das entsprechende zerfließliche Cäsiumsalz. — Höchst interessant ist das Vorkommen des Rubidiums in der organischen Natur: kleine Mengen desselben hat man sowohl in vielen Pflanzenaschen als auch selbst im Thierkörper nachweisen können; die rohe Rübenpottasche einer französischen Zuckerfabrik z. B. enthielt 0,87, die Mutterlauge davon 0,47 Procent Chlorrubidium. Le Febvre berechnet die bei der dortigen Rübencultur von einer Hektare Land jährlich producirte Menge Chlorrubidium zu 226 Gramm. Der Rubidiumgehalt der aus Runkelrüben von verschiedenem Boden erhaltenen Salzmasse schien ihm in gewisser Beziehung zu der dem Boden entzogenen Kalimenge zu stehen. Die Frage, ob Rubidium zu den wesentlichen oder nur zufälligen Bestandtheilen der lebenden Körper gehöre, wird analog wie die auf das Lithium bezügliche weiter zu erörtern sein. In den Rückständen der Salpeterraffinerien in Paris aus den Jahren 1861 und 1862 fand Grandeau resp. 0,213 und 0,292 Procent Chlorrubidium, in der Mutterlauge von 1862 0,302 Procent und in dem abgeflossenen Wasser 0,297 Procent.

In den Eigenschaften sowohl der regulinischen Metalle als der Verbindungen mit Sauerstoff, Chlor ꝛc. und der meisten Salze zeigen Cäsium und Rubidium die durchgreifendste Aehnlichkeit mit Kalium und Natrium. Die Oxyde beider Metalle zeichnen sich durch höchst alkalische Eigenschaften aus. Metallisches Rubidium wurde von Bunsen analog der Darstellung des Kaliums aus verkohltem weinsteinsaurem Rubidium dargestellt; 75 Gr. Salz gaben 5 Gr. Metall. Letzteres ist silberglänzend weiß mit einem Stich ins Gelbe; läuft an der Luft sogleich an, indem es sich mit einer bleigrauen Suboxydhaut bedeckt, und entzündet sich alsbald; auf Wasser geworfen entzündet es sich unter stürmischer Wasserstoffentwickelung und brennt mit einer Flamme, welche derjenigen des Kaliums gleicht. Das Atomgewicht ist = 85,4. Bei — 10° ist es noch weich wie Wachs, schmilzt bei 38,5° und verwandelt sich noch unter Glühhitze in einen blauen Dampf; spec. Gew. = 1,52. Das Atomgewicht des bis jetzt noch nicht isolirten Cäsiums ist = 133.

Das Ammoniak.

NH_3.

§. 237. Obschon der Zusammensetzung nach nicht zu den Metallverbindungen gehörend, ist doch wegen seiner alkalischen Eigenschaften und wegen der ausgesprochenen Analogie seiner salzartigen Verbindungen das Ammoniak den Alkalien beizugesellen.

In ältester Zeit ist das Ammoniak nur als Bestandtheil zufälliger verunreinigender Beimengungen anderer Alkalisalze bekannt gewesen, welcher sich beim Mischen derselben mit Aetzkalk durch seinen penetranten Geruch

zu erkennen gab. Die Etymologie des Namens Ammoniak ist auf ἄμμος, Sand, zurückzuführen. Hiervon war nämlich die Landschaft Ammonia in Libyen benannt, und nach dieser hieß das daselbst vorkommende Steinsalz sal ammoniacum. Die Bedeutung Salmiak bekam das Wort erst viel später in den lateinischen Uebersetzungen der Schriften arabischer Chemiker des 11. und 12. Jahrhunderts. Die abendländischen Chemiker aber vom 13. Jahrh. an nannten den Salmiak sal armoniacum oder sal armeniacum, armenisches Salz. Vom Ende des 17. Jahrh. an führt es den ursprünglich dem libyschen Steinsalze beigelegt gewesenen Namen sal ammoniacum, woraus abgekürzt das deutsche Wort Salmiak wurde, welches jedoch bis zu Ende der antiphlogistischen Periode auch zur Bezeichnung anderer Ammoniaksalze diente. Da der Salmiak dasjenige Ammoniaksalz ist, welches zur ersten genaueren Kenntniß des Ammoniaks führte, so verdient über das Geschichtliche unserer Kenntniß von demselben noch erwähnt zu werden, daß die älteren arabischen Chemiker seine Bereitung durch Sublimation theils des menschlichen Urins mit Kochsalz unter Zusatz von Ruß, theils nur aus Mist lehren, und daß letztere Angabe an die Bereitungsweise erinnert, welche noch in späterer Zeit den aus Aegypten nach Europa kommenden Salmiak lieferte, nämlich durch Sublimation des von verbranntem Kameelmist stammenden Rußes. Das kohlensaure Ammonium (flüchtige Laugensalz) ist zuerst im 14. Jahrhundert besonders bereitet und sowohl medicinisch als technisch angewandt worden. Raimund Lull beschrieb seine Darstellung durch Destillation aus gefaultem Urin; auch wurde schon um dieselbe Zeit seine Bildung bei der trocknen Destillation anderer thierischer Substanzen beobachtet, und Basilius Valentinus (im 15. Jahrh.) lehrte es als Produkt des Erhitzens von Salmiak mit kohlensaurem Kalium kennen. Die Identität des flüchtigen Alkalis aus Urin und aus Salmiak wurde jedoch erst um die Mitte des 17. Jahrh. von Glauber genauer constatirt, nachdem vorher Angelus Sala gezeigt hatte, daß das flüchtige Urinsalz Säuren neutralisirt und ins Besondere mit Salzsäure ein dem Salmiak gleichendes Salz giebt. Die erste genauere Unterscheidung des kohlensauren Ammoniums vom Aetzammoniak und die Vergleichung beider mit resp. den milden und ätzenden Alkalien rührt zu Anfang des 18. Jahrh. von Kunkel her, die Entdeckung der gasförmigen Beschaffenheit des Aetzammoniaks von Priestley 1774, und die Kenntniß von der Zusammensetzung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff von Berthollet 1785. Die chemische Aehnlichkeit des Ammoniaks mit den Alkalien leitete, nachdem letztere durch H. Davy 1807 als Metalloxyde erkannt worden, und im folgenden Jahre unabhängig von einander Seebeck und Berzelius beobachtet hatten, daß ein Ammoniumsalz oder wässeriges Ammoniak unter Einwirkung des galvanischen Stromes mit Quecksilber ein Amalgam bilden, zu der Vorstellung, das Ammoniak sei gleichfalls ein Oxyd, und gab zu wunderbaren Hypothesen über die etwaige Oxydnatur des Wasserstoffs und des Stickstoffs Veranlassung. Es ging aber doch ein wirklicher Gewinn und dauernde Bedeutung aus diesen Erörterungen hervor: nachdem man nämlich durch Vergleichung

der Ammoniumsalze mit den correspondirenden Kaliumverbindungen erkannt hatte, daß die Sauerstoffsalze des Ammoniums ein zu ihrer Constitution wesentliches Molekül Wasser enthalten, welches den entsprechenden mit ihnen in der Krystallform ꝛc. übereinstimmenden Kaliumsalzen fehlt, war die Betrachtung nahe gelegt, das Ammoniak repräsentire in Verbindung mit dem Wasserstoff des Wassers einen den Alkalimetallen vergleichbaren Atomcomplex NH_4, Ammonium genannt, welches durch den Sauerstoff desselben Wassermoleküls erst zu dem den Alkalien vergleichbaren basischen Oxyde werde; nach derselben Betrachtung ist der Salmiak nicht eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak, NH_3 HCl, sondern die dem Chlorkalium vergleichbare Verbindung von Chlor mit Ammonium NH_4 Cl. — Unter den auf die erste Kenntniß von dem Vorkommen des Ammoniaks bezüglichen und den Agriculturchemiker speciell interessirenden historischen Notizen ist noch hervorzuheben, daß Sylvius de la Boë es zuerst in lebenden Pflanzen, und Bourdelin 1683 im Eisenrost fand, welcher aus angefeuchteter Eisenfeile an der Luft gebildet war.

§. 238. Je größere Bedeutung wir dem Ammoniak als Quelle des Stickstoffs in der organischen Substanz des Pflanzen- und Thierkörpers beilegen, um so wichtiger muß uns das genaueste Studium aller Verhältnisse seines Vorkommens und seiner Bildung in der Natur erscheinen. — Daß es ein Urbestandtheil des Erdkörpers, wenigstens nicht erst durch Vermittelung des organischen Lebens gebildet sei, wurde zuerst von Liebig bei Gelegenheit der Erörterungen über den Ursprung des Stickstoffs in den Pflanzen behauptet. Wenn auch der Beweis für diese Behauptung nicht geführt werden kann, wohl aber inzwischen verschiedene chemische Vorgänge in der Natur constatirt sind, bei welchen aus anderen auf Kosten des freien atmosphärischen Stickstoffs durch unorganische Processe gebildeten Stickstoffverbindungen Ammoniak entsteht, so ging doch als dauernder Gewinn aus der durch Liebig angeregten Frage die Aufmerksamkeit hervor, welche man seitdem der Gegenwart kleinster Mengen von Ammoniak in der Luft und in deren wässerigen Niederschlägen, nicht minder den unorganischen Bedingungen der fortdauernden und allverbreiteten Bildung minimaler Mengen desselben gewidmet hat. — Den Gehalt der atmosphärischen Luft an Ammoniak betreffend machte zuerst Scheele darauf aufmerksam, daß sich um die Mündungen von Flaschen, worin Säuren aufbewahrt werden, allmälig ein Anflug von dem Ammoniumsalz der betreffenden Säure bildet; da sich jedoch diese Erscheinung, welche jeder Chemiker zu beobachten Gelegenheit hat, aus den leicht nachweisbaren localen Bedingungen der Verbreitung von Ammoniakdämpfen in Laboratoriums- und bewohnten Räumen erklärt, so ist sie nicht als Beweis des normalen und constanten Auftretens von Ammoniak in der Atmosphäre aufzufassen. Letzteres ergab sich aber mit Sicherheit aus der Beobachtung de Saussure's über die Bildung von Ammoniakalaun, wenn schwefelsaure Thonerde längere Zeit der freien Luft ausgesetzt war. In ähnlicher Weise, u. a. auch in dem deutlichen Ammoniakgehalte, welchen Faraday in vorher ausgeglühtem Thone nach achttägiger Einwirkung der freien Luft fand, wurde das constante Vor-

handensein von Ammoniak in der Atmosphäre weiter bestätigt. Hierzu kamen ferner die Beobachtungen über den Ammoniakgehalt des Abdampfungsrückstandes der wässerigen atmosphärischen Niederschläge; derselbe erschien noch vergrößert, wenn dem Wasser vor dem Eindampfen etwas Säure zugesetzt war, welche der Verflüchtigung des Ammoniaks vorbeugen sollte. Die erste genaue quantitative Bestimmung des Ammoniakgehaltes der freien Luft auf aspiratorischem Wege, unter möglichster Vermeidung aller Fehlerquellen, stellte Fresenius an: die Luft wurde während des August und September 1848 40 Tage und ebensoviel Nächte hindurch (im Ganzen resp. 345,25 und 344,25 Liter) aus der Region oberhalb des Daches eines am Ende der Stadt Wiesbaden auf einer Anhöhe frei gelegenen Hauses entnommen; sie ging durch je 100 Gr. eines auf 2 kleine Kolben vertheilten Gemisches von 1 Th. reiner Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und 20 Th. Wasser hindurch; diese Säure wurde nachher mit 4 Gr. reiner verdünnter Platinchloridlösung versetzt, das Gemisch mit der das Hinzukommen von Ammoniakdämpfen ausschließenden Sorgfalt zur Trockne verdampft, und der Platingehalt des erhaltenen Platinsalmiaks auf Ammoniak berechnet, welches die Säure aus der Luft aufgenommen hatte. Es stellte sich heraus, daß 1 Million Gewichtstheile Luft am Tage 0,098 Ammoniak, entsprechend 0,283 kohlensaurem Ammonium, in der Nacht 0,169 Ammoniak, entsprechend 0,474 kohlensaurem Ammonium enthielten. Das Verhältniß des Ammoniakgehaltes der Tagluft zur Nachtluft war also wie 1 zu 1,7; dieser Unterschied darf aus der Annahme hergeleitet werden, daß das vorhandene Ammoniak mit dem während der Nacht sich niederschlagenden Thau theilweise aus der Atmosphäre entfernt wird. So gering auch nach der Fresenius'schen Ermittelung der Procentgehalt der Atmosphäre an Ammoniak erscheint, so berechnet sich doch für die gesammte Luftsäule über 1 Quadratmeter Bodenfläche, vorausgesetzt, daß der Procentgehalt durch alle Niveaus der Atmosphäre gleich groß ist, ein Quantum von etwa $1\frac{1}{3}$ Gr. oder über einer Hektare $13\frac{1}{3}$ Kilogr. Wenn Gräger in 1 Million Gewichtstheilen Luft gar 0,333 und Kemp sogar 3,68 Ammoniak gefunden hatten, so erklären sich diese größeren resp. weit größeren Mengen theils aus unzulänglicher Reinheit der bei den Versuchen angewandten Reagentien, theils aus örtlichen Einflüssen, durch welche die Luft mit größeren Mengen Ammoniak beladen sein mag, als für die von solchen Einflüssen unabhängige freie Luft angenommen werden darf. Letzteres gilt namentlich auch von den Versuchen Horsford's, welcher sowohl auf einem freien Platze an der Küste von Boston wie in einem dicht bevölkerten Stadttheile die Luft untersuchte, und den Ammoniakgehalt in 1 Million Gewichtstheilen Luft von 47,6308 Gewichtstheilen im Juli bis 1,2171 im December abnehmend fand. Auch andere Beobachter fanden ähnlich große Mengen, nämlich zwischen 3 und 23 Millionstel, Pierre etwa $\frac{1}{2}$ Millionstel. Nach solchen sich so sehr widersprechenden Versuchsresultaten erscheint es der Mühe werth, daß der Gegenstand neuen und vielseitigen experimentellen Erörterungen unterzogen werde.

Vermöge der reichen Absorptionsfähigkeit des Wassers für Ammoniak und der Leichtlöslichkeit von Ammoniumsalzen muß nothwendig bei allen Verdichtungen von Wasserdampf in der Atmosphäre diese einen entsprechenden Theil ihres Ammoniakgehaltes an die sich bildenden wässerigen Niederschläge abgeben. Mit Uebergehung der ältern Beobachtungen von Brandes und andern Chemikern über den Ammoniakgehalt der Meteorwässer mögen hier die Resultate einiger neueren Untersuchungen mitgetheilt werden: Barral fand im Regenwasser, welches auf der Sternwarte zu Paris vom Juli 1851 bis Ende Juni 1852 in regelmäßigen Zwischenräumen aufgefangen und untersucht wurde, Ammoniakmengen, welche auf 1 Kubikmeter Wasser berechnet zwischen 1,08 Gr. (October 1851) und 9,65 Gr. (Februar 1852) betrugen; als Durchschnittszahl für die Beobachtungen sämmtlicher 12 Monate berechnen sich 3,48 Th. Ammoniak in 1 Million Gewichtstheilen Regenwasser (daneben waren 12,65 Salpetersäure gefunden). Nach Bineau dagegen, welcher im Winter von 1851 auf 1852 das auf dem Observatorium zu Lyon in dem Regenmesser gesammelte Wasser untersuchte, mußte der Ammoniakgehalt des Regenwassers bedeutend größer sein: im Januar und den beiden ersten Wochen des Februar betrug er 28 bis 31 Gr. im Kubikmeter, in der zweiten Hälfte des Februar 18 Gr. Bei der Vergleichung des Ammoniakgehaltes kleinerer Regen und der Thauniederschläge gegen denjenigen starker Regengüsse zeigte sich das Wasser der letzteren begreiflicher Weise relativ weit ärmer an Ammoniak, und noch mehr bei andauerndem Regen der Ammoniakgehalt in den späteren Perioden des Regenfalls sehr vermindert. Schnee am 28. Februar in Lyon gesammelt, enthielt nur 8 Millionstel, im Freien an einem von der Stadt entfernten nach der Saone zugelegenen Punkte gesammelt 7 Millionstel Ammoniak; allerdings hatte es an den vorhergehenden Tagen schon geschneit und geregnet. Schneewasser und Regenwasser, von E. Marchand im März und April 1852 zu Fécamp gesammelt, enthielten im Liter 1,29 Milligr. kohlensaures Ammonium (als saures kohlensaures Salz berechnet) und 1,45 Milligr. salpetersaures Ammonium. Von den Boussingault'schen Versuchen ist an das schon beim Stickstoff Mitgetheilte zu erinnern: aus zahlreichen Vergleichungen des Regenwassers mit dem Quell- und Flußwasser durfte er folgern, daß jenes im Allgemeinen reicher an Ammoniak sei. Im Mittel aus 47 Untersuchungen von Regenwasser, von Ende Mai bis October 1853 am Liebfrauenberge in den Vogesen gesammelt, enthielt dasselbe im Liter 0,79 Milligr. Ammoniak, und im Mittel von 77 Regengüssen, Thau- und Nebelniederschlägen 0,52 Milligr., in Paris dagegen gesammelt bis zu 4 Milligr. (1 Liter Flußwasser durchschnittlich 0,17, Quellwasser 0,09, Brunnenwasser von Paris bis zu 34 Milligr., Rheinwasser bei Lauterburg im Juni 1853 geschöpft 0,43, im October 0,17 Milligr., Meerwasser von Dieppe 0,2 Milligr.). In 1 Liter Wasser von frisch gefallenem Schnee waren 1,78 Milligr. Ammoniak; derselbe Schnee aber gab, wenn er 36 Stunden lang auf Gartenerde gelegen hatte, Wasser mit 10,34 Milligr. Ammoniak im Liter. 1 Liter Thauwasser am

Liebfrauenberge gesammelt enthielt in 6 Versuchen 1 bis 6 Milligr., ungefähr ebensoviel das Wasser aus verdichtetem Nebel; letzteres war sogar in einem einzelnen Falle so ammoniakalisch, daß es Lackmuspapier bläute, und in 1 Liter 49,7 Milligr. Ammoniak nachgewiesen wurden; der Ammoniakgehalt eines dichten Nebels in Paris betrug 137,85 Milligr. auf das Liter. Die Versuche, durch welche Bineau seine Beobachtungen über den Ammoniakgehalt des Regenwassers von 1852 auf 1853 ergänzte, beziehen sich hauptsächlich auf Erörterung der Bedingungen des gesteigerten und verminderten Ammoniakquantums. Es zeigte sich das Wasser eines feinen Regens ammoniakreicher als dasjenige eines dichten, da bei jenem die Bedingungen für die Absorption des Ammoniaks günstiger sind; in einer bevölkerten Stadt oder in deren Nähe, wenn der Wind die Luft von dort dahin führte, zeigte sich der Ammoniakgehalt des Regenwassers größer als auf dem Lande, und hier war er in den warmen Monaten durchschnittlich doppelt so groß als im Winter, in Lyon dagegen während des Winters größer als im Sommer. Der mittlere Gehalt des in verschiedenen Jahreszeiten und im Laufe des ganzen Jahres 1853 zu Lyon gefallenen Regenwassers an Ammoniak und Salpetersäure war, nach Milligrammen auf 1 Liter Wasser ausgedrückt:

	Winter	Frühling	Sommer	Herbst	Jahresdurchschnitt
Ammoniak	16,3	12,1	3,1	4,0	6,8
Salpetersäure	0,3	1,0	2,0	1,0	1,0

Bineau hebt bei dieser Mittheilung noch besonders hervor, daß die Ammoniakmenge, welche dem Boden durch die in Bezug auf das gelieferte Wasserquantum geringen Niederschläge von Thau und Nebel zugeführt wird, sehr beträchtlich sei gegen diejenige der Regengüsse von meßbarer Stärke. Martin fand in dem Wasser eines am 27. Mai 1853 bei heftigem Südwinde zu Marseille gefallenen Regens 3,144 Milligr. Ammoniak im Liter. In England wurden um dieselbe Zeit von Lawes und Gilbert zu Rothamsted ausgedehnte Ermittelungen über den Ammoniakgehalt des Regenwassers angestellt, und derselbe durchschnittlich zu 1 Milligr. im Liter Wasser gefunden. Filhol untersuchte Regenwasser, welches vom Januar bis Juni auf dem Lande in der Nähe von Toulouse aufgefangen war, und fand im Liter durchschnittlich 0,65 Milligr. Ammoniak. Weit bedeutender war der Ammoniakgehalt des in der Stadt Toulouse gefallenen Regens: im Januar betrug der Gehalt dieses Wassers an Ammoniak 2,6, im Februar 6,6 Milligr. auf das Liter; Wasser von Schnee, der im Februar auf ein freies Feld gefallen war, enthielt 0,6 Milligr., hatte der Schnee aber 36 Stunden auf dem Felde gelegen, die 5fache Menge Ammoniak. Daß auch in höheren Schichten der Atmosphäre Ammoniak enthalten ist, davon giebt der Hagel Zeugniß: eine der neuesten darauf bezüglichen Untersuchungen ist von Reichhardt, welcher in dem Wasser eines im Sommer 1861 in Jena gefallenen Hagels gegen $3^1/_4$ Millionstel Ammoniak und $^1/_6$ dieser Menge Salpetersäure fand. Unter den sonstigen in der neuern Zeit bekannt gewordenen Untersuchungen über den Ammoniakgehalt der

Meteorwässer sind noch diejenigen zu erwähnen, welche W. Knop und W. Wolf*) 1861 bis 1862 zu Möckern bei Leipzig und Pincus und Röllig**) zu Insterburg 1864—65 ausgeführt haben. Die erstere Arbeit giebt zugleich vielseitige Belehrung über andere das Vorkommen des Ammoniaks betreffende und den Agriculturchemiker speciell interessirende Fragen. Die untersuchten Wässer betreffend, folgern die Beobachter aus ihren Versuchen: 1) daß der Regen in der dortigen Gegend durchschnittlich 2 Millionstel Ammoniak enthält (das Maximum war 3, das Minimum 0,3 Millionstel; 2) daß der Ammoniakgehalt des Thaues (im Widerspruch zu den Boussingault'schen Versuchen) dem mittleren des Regens gleichkommt, ebenso demjenigen des Hagels und Schnees; 3) daß Fluß- und Teichwasser etwas weniger als der Regen Ammoniak enthalte; 4) daß die Brunnenwässer auf dem Lande frei von Ammoniak sind. — Die Zusammenstellung der verschiedenen auf den Ammoniakgehalt der wässerigen atmosphärischen Niederschläge bezüglichen Beobachtungsresultate giebt uns, da diese unter einander in so weiten Grenzen differiren, zur Zeit noch keinen sichern Anhalt. Nehmen wir die kleinen Zahlenwerthe der Versuche von Boussingault, Marchand und Filhol für die wahrscheinlich richtigsten, so beträgt der Ammoniakgehalt des als Regen und Schnee niederfallenden und von besondern localen Bedingungen nicht beeinflußten Wassers im großen Durchschnitt nicht über 1 Millionstel. Nehmen wir die Höhe des jährlichen Regenfalles zu 0,65 Metern, also die Menge des auf 1 Quadratmeter kommenden Regens zu 650 Liter, so führt der Regen dieser Bodenfläche jährlich 0,65 Gr. oder der Fläche einer Hektare 6500 Gr., dem Magdeburger Morgen 1634 Gr. Ammoniak zu. Aus dieser Betrachtung ohne Weiteres einen bestimmten Zahlenausdruck für die dem Boden und der Vegetation durch die Atmosphäre zugeführten Ammoniakmengen herleiten zu wollen, würden wir selbst dann nicht berechtigt sein, wenn die Rechnung auf unbestreitbaren Ansätzen beruhte; denn verschiedene Umstände, welche dabei wesentlich mitwirken, sind ganz incommensurabel: so namentlich auf der einen Seite das durch Thau und Nebel dem Boden zugeführte Ammoniakquantum und dasjenige, welches der Boden und die Pflanzen aus der Atmosphäre direct absorbiren, andererseits der Verlust an Ammoniak, welchen der Boden zu anderer Zeit durch Abdunstung erleidet. Eine für die Erörterung der Wirksamkeit des Ammoniaks im ganzen Erdhaushalte wichtige Frage betrifft die der festen Erdrinde also auch dem Culturboden dadurch verloren gehenden Mengen des in der Atmosphäre enthaltenen und derselben vom Erdboden aus immer wieder neu zugeführten Ammoniaks, daß der größere Theil durch wässerige Niederschläge und durch Absorption beständig dem Meere zugeführt wird.

Als Bestandtheil von Gebirgsarten kommen Ammoniak und Verbindungen desselben nirgends in hervortretenden Mengen vor, dafür finden sich kleine Mengen und zwar häufig unter Umständen, welche eine

*) Landw. Versuchsstat. III, 109.
**) Landw. Versuchsstat. IX, 465.

Herleitung seines Ursprungs aus zersetzten organischen Körpern gestatten, sehr verbreitet in allen porösen Gesteinen und Erdgemischen. Zu den constant Ammoniak enthaltenden Mineralien gehören namentlich die verschiedenen Formen des Eisenoxydes und die Thone; die gewöhnliche Ansicht über den Ursprung dieses Ammoniaks, sofern derselbe nach den obwaltenden Umständen nicht auf Beimischung thierischer oder pflanzlicher Verwesungsprodukte zurückgeführt werden kann, ist, daß es aus der Luft absorbirt sei; minder begründet ist die daneben mehrfach ausgesprochene Meinung, es finde überall da, wo Eisenoxyd aus der Oxydation von Eisenoxydul hervorgeht, die Oxydation außer durch den atmosphärischen Sauerstoff mittelst des Sauerstoffes aus zersetztem Wasser statt, dessen Wasserstoff unter diesen Umständen vermöge des status nascendi mit dem Stickstoff atmosphärischer Luft Ammoniak bilden könne, und dieses bleibe von dem entstehenden Eisenhydroxyd durch Absorption gebunden. Zu den Vorkommnissen von Ammoniak, welche über dessen Ursprung keinen näheren Nachweis gestatten, gehören die Exhalationen ammoniakalischer Dämpfe und die Efflorescenzen ammoniakalischer Salze an vulkanischen Herden; namentlich Salmiak ist als vulkanisches Sublimat auf der Oberfläche und in den Spalten der Laven bei verschiedenen Eruptionen des Aetna und Vesuv wiederholt beobachtet worden, ebenso an Vulkanen Hochasiens und Amerikas, wo auch salmiakführende heiße Quellen auftreten. Ein dem Salmiak ähnliches Vorkommen ist dasjenige des schwefelsauren Ammoniums (als Mineral Mascagnin genannt). Unter den ammoniakreichen Fossilien von unzweifelhaft organischem Ursprung haben wir uns in erster Reihe des Peru-Guano's zu erinnern; in der Regenlosigkeit der Gegend seines Fundortes, überhaupt in den Bedingungen, unter denen das jenen Guano liefernde Material, die Excremente von Seevögeln, aufgespeichert lag, ist es begründet, daß die vorzugsweise aus ammoniakalischen Salzen (kohlensaurem, nächstdem oxalsaurem, auch phosphorsaurem Ammonium) bestehenden löslichen Zersetzungsprodukte sich anhäufen konnten, und daher diese Art von Guano verhältnißmäßig so reich an Ammoniumverbindungen ist; der größte Theil der darin durchschnittlich enthaltenen 13 Procent Stickstoff hat diese Verbindungsform, und nur der kleinere Theil des Stickstoffs gehört anderen Verbindungen (noch unzersetzter Harnsäure, Guanin rc.) an. Der ursprünglich stickstoffhaltige Bestandtheil der Vogelexcremente, welche den Guano geliefert haben, war Harnsäure. Noch leichter als diese ist der die stickstoffhaltigen Ausscheidungen des menschlichen Körpers und der Säugethiere repräsentirende Harnstoff zu derjenigen Umsetzung disponirt, wodurch der Stickstoff Ammoniakform annimmt; bei der Harnfäulniß verwandelt sich nämlich der Harnstoff unter Bindung der Elemente des Wassers einfach in kohlensaures Ammonium. Auch die stickstoffhaltigen Organbestandtheile des Thierkörpers (Fleisch, Blut, leimgebende Gewebe rc.) selbst, ebenso die ähnlich zusammengesetzten Albuminatverbindungen in den pflanzlichen Stoffgemischen zersetzen sich bei der Fäulniß so, daß Ammoniak daraus wird. Wir setzen daher mit Recht voraus, daß aller animalisch vegetabilische Dünger, ebenso der Torf, die verschiedenen Moderarten und überhaupt alle Fäulniß- und

Verwesungsprodukte organischer Reste mehr oder minder ammoniakhaltig sind, und daß in den mit solchen Produkten imprägnirten Erdgemischen, also im gedüngten Boden und allem Erdreich, welchem sich auf irgend welche sonstige Art thierische und pflanzliche Stoffe beimischten, gleichfalls Ammoniakverbindungen vorkommen. Wie wenig aber das Ammoniak, welches aus solchen Quellen dem Boden zugeführt wird, der aus dem stickstoffhaltigen Material berechneten Menge nach für das im Boden wirklich vorhandene Quantum maßgebend sein kann, geht aus der Erwägung der auf Verminderung desselben hinwirkenden Umstände hervor, und es können uns daher die Versuchsresultate von den in verschiedenen Erden und unter verschiedenen Umständen gefundenen geringeren Ammoniakmengen nicht überraschen. Ein Theil des Ammoniaks geht, und zwar hauptsächlich als kohlensaure Verbindung, durch Verflüchtigung verloren. Ob dieser Ammoniakverlust constant sei und in welchem quantitativen Verhältniß er zu den Ammoniakmengen steht, welche der Boden aus der Luft theils unmittelbar absorbirt, theils durch die wässerigen Niederschläge zugeführt bekommt, darüber läßt sich noch nichts Genaues aussagen. Die nicht selten wirklich stattfindende Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe aus dem Boden können wir direct nachweisen an der Färbung eines mit frisch bereiteter Hämatoxylinlösung oder mit dem Neßler'schen Reagens getränkten Streifens von schwedischem Filtrirpapier: exponiren wir solches Papier der Luft über stark gedüngtem Gartenland, so giebt sich an der eintretenden charakteristischen Färbung in der Regel die Gegenwart von Ammoniakdampf zu erkennen, während die gewöhnlichen Ackererden in dieser Beziehung ein nach den Umständen sehr wechselndes Verhalten darbieten: ein und dieselbe Erde zeigt in ihrer nächsten Umgebung das eine Mal keine Spur von Ammoniakreaction, während dieselbe zu andern Zeiten, und zwar nicht nur nach kurz zuvor stattgefundener Düngung, sondern auch ohne dieselbe, wenn etwa der Boden durch die Sonne stark erwärmt und ein gewisser Grad von Abtrocknung eingetreten war, beobachtet wird; Schulze hat sie unter solchen Umständen öfter dadurch hervorgerufen, daß das Reagenspapier an der untern Seite einer Glasplatte befestigt war, womit ein in den Boden eingebohrtes Loch bedeckt wurde. Diese Beobachtungen scheinen mit der anderweitig feststehenden Thatsache, daß der Gehalt der gewöhnlichen Bodenarten an Ammoniak sehr klein und von letzterem noch obendrein der größte Theil an stärkere Säuren gebunden ist, ferner, daß das Ammoniak von den thonigen Gemengtheilen des Bodens durch starke mechanische Adhäsion festgehalten wird, im Widerspruch zu stehen; es ist aber dagegen einerseits an das Vorhandensein von kohlensaurem Calcium in allen fruchtbaren Ackererden und an die zersetzende Einwirkung, welche dasselbe auf Ammoniaksalze beim Eintrocknen ihrer Lösung ausübt, wodurch aus dem nichtflüchtigen Ammoniaksalze kohlensaures Ammonium entsteht, andererseits daran zu erinnern, daß der durch Absorption festgehaltene Theil des Ammoniaks der Dampftension nicht vollkommen Widerstand leistet. Ein anderer Umstand, welcher die Menge des dem Boden zugeführten oder in ihm entstandenen Ammoniaks beständig vermindert,

ist die Umwandlung desselben in Salpetersäure; da an dieser Umwandlung auch das durch Absorption gebundene Ammoniak Antheil hat, salpetersaure Salze aber in solcher Weise nicht gebunden bleiben, vielmehr aus Erdgemischen durch Wasser leicht extrahirt werden können, so ist durch die Salpeterbildung der Stickstoff des Ammoniaks eben so sehr der Ueberführung in die Pflanzen wie der Auswaschung nach dem Untergrunde leichter zugänglich gemacht. Ammoniak und seine Salze werden unzweifelhaft auch direct von den Pflanzen aus dem Boden aufgenommen und dessen Ammoniakgehalt hierdurch vermindert. Unter Bedingungen, welche denen der Salpetersäurebildung in gewisser Beziehung entgegengesetzt sind, also namentlich bei beschränktem oder fehlendem Luftzutritt combinirt sich das Ammoniak mit verschiedenen stickstofffreien organischen Körpern zu eigenthümlichen Verbindungen, welche den Stickstoff nicht mehr als Ammoniak enthalten, da sie solches bei der Behandlung mit wässerigen Alkalien nicht entwickeln. P. Thénard, welcher ebenso wie unabhängig von ihm Schützenberger hierüber besondere Beobachtungen angestellt hat, wandte bei seinen Versuchen höhere Temperaturgrade (100° bis 150°) an, und zwar so, daß er diese Temperatur auf wässerige Gemische von Ammoniak mit Pflanzenfaser, Zucker ꝛc. längere Zeit einwirken ließ; die hierdurch erhaltenen stickstoffhaltigen humusartigen Produkte (von Thénard Düngersäuren genannt) erinnern aber an die Bestandtheile natürlicher Humusgemische, es dürfte daher mit Recht angenommen werden, auch bei gewöhnlicher Temperatur finde unter den Bedingungen, welchen jene Gemische ihr Entstehen verdanken, etwas Aehnliches statt. Mulder hat schon viel früher bei seinen Untersuchungen über die Humusstoffe auf den Stickstoffgehalt derselben und zugleich darauf aufmerksam gemacht, daß humusartige Verbindungen, aus Zucker oder überhaupt stickstofffreien organischen Stoffen künstlich dargestellt, Ammoniak sehr begierig binden und dasselbe nachher bei Behandlung mit Alkalien nicht wieder verlieren. Wir dürfen uns hierbei daran erinnern, daß der gewöhnliche Torf und ähnliche Modergemische, welche nicht vorzugsweise aus stickstoffarmem Holze hervorgegangen sind, in der Regel eine Stickstoffmenge entsprechend ungefähr 2 Procent der verbrennlichen Substanz enthalten; in einzelnen Fällen ist dieselbe selbst bis 4 Procent gesteigert. Je weiter der Vermoderungsproceß bei Abschluß der Luft fortschreitet, um so mehr verliert das Zersetzungsprodukt seine Löslichkeit in Alkalien und die Disposition zu der den Stickstoff für die Pflanzenernährung wieder aufschließenden Verwesung; Produkte dieser Art sind in der Steinkohle repräsentirt, gegensätzlich zu dem stickstoffhaltigen Humus des fruchtbaren Bodens.

Der wirkliche Ammoniakgehalt des Bodens ist Gegenstand der bereits oben erwähnten eingehenden vergleichenden Untersuchung gewesen, welche W. Knop und W. Wolf darüber angestellt haben. Im Widerspruche mit den Versuchsresultaten anderer Beobachter, welche die Menge des Ammoniaks zwischen 0,005 und 0,02 Procent schwankend gefunden hatten, konnten sie sowohl in unbebaut gebliebener Gartenerde wie in cultivirtem Ackerboden nur einige Millionstel (ungefähr 0,00095 Procent)

nachweisen. Dieser Ammoniakgehalt erlitt weder bei dem unbebaut gebliebenen Gartenboden durch den Ammoniakgehalt des den Sommer über darauf fallenden Regens einen nachweisbaren Zuwachs, noch bei dem mit Kartoffeln bestandenen Boden durch die Vegetation eine Verminderung. In 6 Fuß Tiefe enthielt der Boden keine nachweisbare Spur von Ammoniak mehr, und die aus dieser Tiefe kommenden Wässer erweisen sich gleichfalls ammoniakfrei. Die zahlreichen Folgerungen, welche aus sämmtlichen auf den Ammoniakgehalt des Bodens bezüglichen zahlreichen Versuchen gezogen werden, bieten schon dadurch, daß mancherlei dahin gehörige wichtige Fragen angeregt werden, viel Belehrung dar, wenn sie auch bei weiterer Prüfung vielfach berichtigt oder modificirt werden sollten.

§. 239. Das Vorkommen von Ammoniak in den Pflanzen ist längst bekannt, aber darauf bezügliche genauere Quantitätsbestimmungen sind erst in der neuen Zeit vorgenommen worden, besonders in Verbindung mit der Erörterung der Frage über die Bedeutung des Ammoniaks, gegenüber derjenigen der Salpetersäure, für die pflanzliche Ernährung. Werden Pflanzentheile oder Pflanzensäfte mit wässerigen Alkalien erhitzt, so beobachtet man stets eine deutliche Ammoniakentwickelung; wie viel aber von dem so auftretenden Ammoniak als solches, d. h. an eine organische oder unorganische Säure gebunden in der Pflanze enthalten war, oder erst durch zersetzende Einwirkung des Alkalis auf einen eiweißartigen Bestandtheil des organischen Stoffgemisches gebildet wurde, läßt sich nicht entscheiden. Es muß daher zur Nachweisung des schon präformirt gewesenen Ammoniaks ein Verfahren eingeschlagen werden, welches die Neubildung von Ammoniak aus andern Stickstoffverbindungen ausschließt. Ein solches besteht einfach darin, daß man das zu untersuchende organische Stoffgemisch nicht mit wässeriger, sondern mit weingeistiger Kalilösung der Destillation unterwirft. Nach diesem Verfahren sind von Hosäus in Jena (Zeitschr. für deutsche Landwirthe 1864 Heft 11 und 1865 Heft 4) eine Anzahl von quantitativen Ermittelungen des Ammoniakgehaltes verschiedener Pflanzen vorgenommen und daneben der Salpetersäuregehalt derselben Pflanze, mittelst Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak durch Zinkfeile in Contact mit Eisen und in alkoholischer Kalilösung, bestimmt worden. Die erste Versuchsreihe umfaßte eine Anzahl Pflanzen, welche theils im frischen Zustande, theils lufttrocken untersucht wurden. Die Resultate sind in folgender tabellarischer Zusammenstellung enthalten:

Name der Pflanze	100 Theile der grünen Pflanze enthalten		100 Theile der trocknen Pflanzensubstanz enthalten		Aequivalentverhältniß zwischen dem vorhandenen Ammoniak u. der Salpetersäure	
	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.
Borago officinalis						
Wurzel	0,106	0,675	0,689	4,721	1	2,0
Stengel	0,159	1,581	1,382	10,269	1	2,3
Blätter	0,053	0,506	0,284	2,720	1	3,0
(völlig entwickelte Pflanzen)						
Helleborus niger						
Wurzel	0,106	0,337	0,302	1,028	1	1
Stengel	0,318	0,337	1,458	1,545	3	1
Blätter	0,159	0,168	0,485	0,512	3	1
(völlig entwickelte Pflanzen)						
Helleborus viridis						
Wurzel	0,159	0,337			1	1
Stengel	0,318	0,337			3	1
Blätter	0,159	0,168			3	1
(völlig entwickelte Pflanzen)						
Onobrychis sativa (Esparsette) Kraut	0,265	0,168			5	1
Wurzel . . .	0,159	0,08			6	1
(junge kräftige Nachtriebe)						
Rumex sanguineus						
Wurzel	0,159	0,506			1	1
Stengel	0,106	0,168			2	1
Blätter	0,106	0,337			1	1
(junge kräftige Nachtriebe)						
Brassica Napus (Raps)						
Wurzel	0,212	0,421			1,6	1
Blätterstiele . . .	0,265	0,506			1,7	1
Blätter	0,159	0,337			1,5	1
(junge kräftige Nachtriebe)						
Lepidium sativum						
Kraut	0,159	1,012	1,59	10,12	1	2
Chelidonium majus						
junges Kraut von Ende April	0,159	0,337			1,5	1
Colchicum autumnale						
j. Kraut von Ende April	0,079	0,252			1	1
Iris germanica						
Wurzel	0,053	0				
Blätter	0,106	0				
(Anfang November aus dem Garten entnommen)						
Allium Porrum						
Zwiebel	0,185	0				
Blätter	0,159	0				
(Anfang Novbr. aus dem Garten entnommen)						
Allium sativum						
käufliche Zwiebel .	0,079	0				
Allium Cepa						
käufliche Zwiebel .	0,053	0				

Name der Pflanze	100 Theile der grünen Pflanze enthalten		100 Theile der lufttrocknen Pflanzensubstanz enthalten		Aequivalentverhältniß zwischen dem vorhandenen Ammoniak u. der Salpetersäure	
	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.
Nicotiana rustica						
Kraut			0,371	0,863	1	1
Same			0,318	0,337	3	1
Hyoscyamus niger						
Kraut			0,591	1,256	1,46	1
Same			0,318	0,337	3	1
Datura Stramonium						
Kraut			0,717	2,193	1,3	1
Same			0,310	0,337	3	1
Kopfklee, mit Gyps gedüngt, ganze Pflanze blühend			0,212	0,337	2	1
Kopfklee, mit Knochenmehl gedüngt, ganze Pflanze blühend			0,212	0,506	2	1,5
Kopfklee, mit Superphosphat gedüngt, ganze Pflanze blühend . .			0,212	0,506	2	1,5
Kopfklee, mit Torferde gedüngt, ganze Pflanze blühend			0,212	0,337	2	1
Kopfklee, mit Kaliwasserglas gedüngt, ganze Pflanze blühend . .			0,265	0,168	5	1
Kopfklee, ungedüngt .			0,212	0,337	2	1
Kopfklee, ungedüngt .			0,265	0,168	5	1
weiße Rüben . . .	0,106	0,337			1	1
Zuckerrüben	0,053	0,252			1	1,5
gewöhnliche Futterrüben	0,106	0,252			2	1,5
Kartoffeln, Knollen .	0,079	0,168			1,5	1
„ Keime . .	0,079	0,168			1,5	1
Weizen (Körner) . .			0,318	1,350	3	4
Weizen nach 8tägiger Keimung			0,583	1,180	11	7
Weizen nach 14tägiger Keimung			0,397	0,844	1,5	1
Roggen (Körner) . .			0,318	1,012	1	1
Roggen nach 8täg. Keim.			0,425	0,844	8	5
Roggen nach 14täg. Keim.			0,238	0,625	4,5	4
Gerste (Körner) . . .			0,265	0,084	10	1
Gerste nach 8täg. Keimung			0,318	0,421	2,4	1
Gerste nach 14täg. Keim.			0,212	0,506	4	3
Hafer (Körner) . . .			0,238	0,084	9	1
Hafer nach 8täg. Keimung			0,318	0,337	3	1
Hafer nach 14täg. Keimung			0,265	0,421	2	1
Linsen (Samen) . .			0,425	0,168	8	1
Linsen nach 8tägiger Keimung			0,450	0,253	5,66	1
Linsen nach 14tägiger Keimung			0,370	0,337	3,5	1

Die zweite Versuchsreihe desselben Beobachters bezweckte die Ermittelung des Ammoniak- und des Salpetersäuregehaltes einer und derselben Pflanze in verschiedenen Stadien ihrer Entwickelung. Die Pflanzen wurden immer von demselben Felde entnommen und von 4 zu 4 Wochen untersucht. Während der ersten Entwickelungszeit, so lange als die einzelnen Theile der Pflanze nicht völlig ausgebildet waren, wurden sie als Ganzes verwendet, später die einzelnen Organe (als Blätter, Stengel, Aehre) von einander geschieden.

Name der Pflanze	100 Theile der grünen Pflanze enthalten		100 Theile der trocknen Pflanze enthalten		Aequivalentverhältniß zwischen dem vorhandenen Ammoniak u. der Salpetersäure	
	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.
Roggen, ganze Pflanze vom 28. April . .	0,132	0,168	0,528	0,672	2,5	1
Roggen, Blätter vom 28. Mai	0,159	0,168	0,512	0,514	3	1
Roggen, Stengel vom 28. Mai	0,106	0,168	0,493	0,781	2	1
Roggen, Aehren vom 28. Mai	0,185	0,252	0,698	0,950	3,5	1,5
Roggen, Blätter vom 28. Juni	0,106	0,168	0,220	0,350	2	1
Roggen, Stengel vom 28. Juni	0,053	0	0,116	0	—	—
Roggen, Aehren (in der Blüthe) vom 28. Juni	0,132	0	0,310	0	—	—
Roggen, fast reife Körner vom 28. Juli . .	0,185	0,252	0,284	0,398	3,5	1,5
Roggen, Aehren vom 28. Juli	0,079	0,421	0,121	0,694	1,5	2,5
Roggen, Spelzen vom 28. Juli	0,053	0,252	0,081	0,391	1	1,5
Roggen, Stengel vom 28. Juli	0,100	0,337	0,126	0,518	1	1
Weizen, ganze Pflanze vom 29. April . .	0,106	0,168	0,481	0,763	2	1
Weizen, ganze Pflanze vom 29. Mai . .	0,079	0,252	0,316	1,008	1	1
Weizen, Aehre (in der Blüthe) vom 29. Juni	0,079	0,168	0,246	0,525	1,5	1
Weizen, Stengel vom 29. Juni	0	0,168	0	0,480	—	—
Weizen, Blätter vom 29. Juni	0,106	0,252	0,294	0,700	2	1,5
Weizen, Aehren (fast reif) vom 29. Juli . .	0,053	0,506	0,096	0,915	1	3
Weizen, Stengel vom 29. Juli	0	0,168	0	0,305	—	—
Weizen, Blätter vom 29. Juli	0,106	0,168	0,192	0,305	2	1
Weizen, Körner (völlig reif) vom 10. Aug.	0,212	0,421	0,341	0,679	4	2,5

Name der Pflanze	100 Theile der grünen Pflanze enthalten		100 Theile der trocknen Pflanze enthalten		Aequivalentverhältniß zwischen dem vorhandenen Ammoniak u. der Salpetersäure	
	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.
Weizen, Aehren vom 10. Aug.	0,132	0,589	0,212	0,950	2,5	3,5
Weizen, Spelzen vom 10. Aug.	0,079	0,252	0,085	0,406	1	1
Weizen, Stengel vom 10. Aug.	0,053	0,252	0,127	0,406	1	1
Gerste, ganze Pflanze vom 26. Mai . .	0,132	0,421	0,694	2,215	1	1
Gerste, Aehren (in der Blüthe) v. 28. Juni	0,026	0,084	0,192	0,323	1	1
Gerste, Blätter vom 28. Juni	0,106	0	0,353	0	—	—
Gerste, Stengel vom 28. Juni	0	0	0	0	—	—
Gerste, Aehren (der Reife nahe) vom 28. Juli	0	0,084	0	0,152	—	—
Gerste, Blätter vom 28. Juli	0,212	0	0,385	0	—	—
Gerste, Stengel vom 28. Juli	0,079	0,084	0,143	0,152	3	1
Gerste, Körner (reif) vom 16. Aug.	0,159	0,168	0,265	0,280	3	1
Gerste, Stengel vom 16. Aug.	0,053	0	0,088	0	—	—
Hafer, ganze Pflanze v. 30. Mai	0,132	0,421	0,786	2,500	1	1
Hafer, ganze Pflanze v. 30. Juni	0,053	0	0,189	0	—	—
Hafer, Körner (noch unreif) vom 30 Juli .	0,026	0,084	0,083	0,270	1	1
Hafer, Blätter vom 30. Juli	0,053	0	0,132	0	—	—
Hafer, Stengel vom 30. Juli	0,053	0	0,176	0	—	—
Hafer, Körner (fast reif) vom 17. Aug. . .	0,132	0,084	0,232	0,147	2,5	1,5
Hafer, Stengel vom 17. Aug.	0,079	0	0,147	0	—	—
Chelidonium majus, (ganze Pflanze) vom 19. April	0,158	0,337	0,987	2,106	3	2
Chelidonium majus, Blätter vom 23. Mai	0,158	1,012	0,632	4,048	1	2
Chelidonium majus, Stengel vom 23. Mai	0,106	1,940	0,706	5,173	1	5,75
Chelidonium majus, Blätter vom 22. Juni	0,156	0,675	0,752	3,209	3	4

Name der Pflanze	100 Theile der grünen Pflanze enthalten		100 Theile der trocknen Pflanzensubstanz enthalten		Aequivalentverhältniß zwischen dem vorhandenen Ammoniak u. der Salpetersäure	
	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.
Chelidonium majus, Stengel vom 22. Juni	0	0,506	0	2,594	—	—
Chelidonium majus, junge Schötchen vom 22. Juni	0,132	0,337	0,694	1,800	2,5	2
Chelidonium majus, Blätter vom 24. Juli	0,079	0,421	0,464	2,476	1,5	2,5
Chelidonium majus, Stengel vom 24. Juli	0,026	0,337	0,144	1,872	1	4
Chelidonium majus, Schoten vom 24. Juli	0,053	0,421	0,212	1,684	1	2,5
Chelidonium majus, Blätter und Stengel vom 28. Oct. . . .	0,185	0,252	0,770	1,050	2,333	1
Colchicum autumnale, ganze Pflanze vom 26. April	0,079	0,252	0,405	1,292	1	1
ganze Pflanze vom 28. Mai	0,079	0,421	0,405	2,158	1,5	2,5
Blätter v. 28. Juni	0	0,084	0	0,336	—	—
Samen (unreif) vom 28. Juni	0,052	0,337	0,132	0,841	1	2
Samenkapseln vom 28. Juni	0	0,084	0	0,247	—	—
Stengel und Blätter vom 15. Juli . .	0,079	0	0,262	0	—	—
Samen (reif) vom 15. Juli	0,106	0,337	0,169	0,539	1	1
Samenkapseln vom 15. Juli	0,053	0,084	0,088	0,140	2	1
Blüthen vom 28. Oct.	0,132	0	0,713	0	—	—
Allium Cepa, Blätter im Juni .	0,079	0,337			1,5	2
Zwiebel im Juni .	0,106	0,168			2	1
Blätter im October	0,106	0			—	—
Zwiebel im October	0,053	0			—	—
Allium Porrum, Blätter im Juni .	0,106	0,252			1	0,75
Zwiebel im Juni .	0,159	0,252			1,666	1
Blätter im October	0,159	0			—	—
Zwiebel im October	0,185	0			—	—
Iris germanica, Blätter im Juni .	0,079	0,252			1	1
Knollen im Juni .	0,106	0,084			4	1
Blätter im October	0,079	0			—	—
Knollen im October	0,079	0			—	—

Aus diesen wichtigen Versuchen lassen sich vielerlei einzelne Folgerungen ziehen; es darf deshalb auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Ein gewisses typisches Verhältniß des Vorkommens von Ammoniak in verschiedenen Pflanzen und seiner Vertheilung auf die verschiedenen Organe einer Pflanze, ebenso in verschiedenen Entwickelungsstadien, ist nicht zu verkennen, so daß es fast scheint, als spreche sich hierin eine große Unabhängigkeit von dem Ammoniakgehalte des der Pflanze aus dem Boden zugeführten rohen Nahrungssaftes aus. Zu bedauern ist, daß die Versuche nicht durch eingehende und vergleichende Ermittelung des Ammoniak- und Salpetersäuregehaltes des Bodens, welchem die betreffenden Pflanzen entnommen waren, ergänzt sind. Auch liegt die Frage nahe: an welche Säuren das Ammoniak in den Fällen, wo ein typisches Verhältniß seiner Menge stark hervortritt, gebunden, ob es namentlich in solchen Fällen als phosphorsaures Ammonium-Magnesium vorhanden sei. Es handelt sich ferner wesentlich um die Wechselbeziehungen zwischen Ammoniak und Salpetersäure in den lebenden Pflanzen. Aus den äußerst zahlreichen zur Erörterung dieser Fragen angestellten Versuchen geht soviel hervor, daß der Stickstoff von den Pflanzen sowohl in der Form von Ammoniak als Salpetersäure aufgenommen werden kann. Während die Pflanzen alle Nahrung durch die Wurzeln aufnehmen, können sie doch durch die Blätter geringe Mengen kohlensaures Ammonium der Luft entziehen; es genügt aber die auf diese Weise aufgenommene Stickstoffmenge nicht zu ihrer vollständigen Ernährung. — Aus der durch alle Versuche erwiesenen Nothwendigkeit einer Stickstoffzufuhr für die Pflanzen werden wir gezwungen, alle Stoffgemische, welche Ammoniak enthalten oder in denen dasselbe sich fortgesetzt bildet, als Düngmaterialien hoch in Ehren zu halten und für jeden der Düngung überhaupt bedürftigen Boden zu verwerthen; wir werden ängstlich darauf Bedacht zu nehmen haben, daß der thierische Mist und alle sonstigen uns disponiblen ammoniakalischen Düngstoffe weder durch Verflüchtigung noch durch Auswaschung einen Verlust an Ammoniak erleiden. Welche Maßnahmen für diesen Zweck in jedem besonderen Falle die wichtigsten seien, wird aus den obwaltenden Umständen häufig nach festen wissenschaftlichen Normen mit Sicherheit beurtheilt werden können, nicht selten jedoch wird der Landwirth durch das den Reinertrag betreffende Rechenexempel oder durch Rücksicht auf den ganzen Wirthschaftsbetrieb genöthigt sein, auf gewisse, die Bindung des Ammoniaks am besten motivirende Operationen zu verzichten. Letztere werden im Folgenden, später beim Gyps und bei anderen Gelegenheiten zu näherer Erörterung kommen.

Im Thierkörper scheinen Ammoniakverbindungen mehr zufällige oder pathologisch auftretende als wesentliche Bestandtheile zu sein, wenigstens hat bis jetzt noch in keinem einzigen Falle eine normale Betheiligung desselben an vitalen Processen nachgewiesen werden können. Es kommen zunächst schon alle diejenigen Ammoniaksalze, welche in der Nahrung enthalten waren, in Betracht, und wird an denselben zu ermitteln sein, ob und welche Metamorphose sie beim Durchgang durch den Körper

erleiden; aber auch aus den organischen Stickstoffverbindungen der Nahrung und der sich umsetzenden Körpersubstanz entsteht immer eine große Menge von Ammoniak, welche wir bald nur spurenweise, bald in deutlicher hervortretenden Mengen dem Harn, den Entleerungen des Darmkanals und den sogenannten Respirationsprodukten (Harn, Schweiß ꝛc.) beigemischt finden. Der in dieser Form aus dem Körper austretende Theil des chemisch gebundenen Stickstoffes ist freilich immer nur verschwindend klein gegen den Harnstoff und die diesem physiologisch gleichwerthigen Bestandtheile der Excrete. Die Spuren von kohlensaurem Ammonium in der Expirationsluft betragen nach den zuverlässigen Versuchen von Reuling nicht nachweisbar mehr, als in der eingeathmeten Luft enthalten war. Bei einigen schweren Krankheiten enthält das Blut zuweilen geringe Mengen kohlensauren Ammoniums. Letzteres Salz kann auch in der Harnblase aus Harnstoff entstehen, wenn der betreffende Fermentationsproceß schon vor der Entleerung des Harns zur Wirkung kommt. Die alkalische Beschaffenheit des normalen Urins der Pflanzenfresser rührt von kohlensaurem Kalium und kohlensaurem Natrium her, sehr bald aber tritt in dem entleerten Urin die ammoniakalische Fäulniß ein, wodurch der Harnstoff zu kohlensaurem Ammonium wird; letzteres auf solche Weise gebildet, bedingt hauptsächlich den stark ammoniakalischen Geruch des Schaf- und Pferdemistes, welcher uns auf die Nothwendigkeit der Anwendung von Mitteln zur Bindung des Ammoniaks hinweist, damit dasselbe weder unseren Feldern verloren gehe, noch die Augen und Respirationsorgane des im geschlossenen Stallraum aufgestellten Viehes schädlich afficire. Auch die Darmentleerungen enthalten Stickstoffverbindungen, welche bei der Fäulniß Ammoniak geben; obschon aber die gesammte in den Fäces enthaltene Stickstoffmenge um die Hälfte bis auf das Doppelte und noch mehr größer ist, als im Urin, so geht doch bei jenen der Zersetzungsproceß in einer solchen Weise vor sich, daß ein verhältnißmäßig nur kleiner Theil des Fäces-Stickstoffs zu kohlensaurem Ammonium wird. Wollen wir daher die Ammoniakmenge veranschlagen, welche im äußersten Falle sich aus dem thierischen Dünger verflüchtigen könnte, wenn also weder die Streumaterialien mit ihren Verwesungsprodukten noch Wasser oder was sonst für gewöhnlich, und bei dem Miste verschiedener Thiere in so ungleichem Grade, zur Bindung mitwirkt, betheiligt wären, so werden wir die durch den Harn täglich entleerten Stickstoffmengen der Rechnung zu Grunde legen, und daher für Pferde und Rindvieh in runder Summe 30 bis 50, für Schafe 5 bis 7, für Schweine 5 bis 10 Gramm Ammoniak annehmen dürfen. Phosphorsaures Ammonium-Magnesium bildet sich nicht selten, wahrscheinlich aber immer nur pathologisch im Thierkörper, und tritt daher, z. B. als Hauptbestandtheil der Darmconcretionen bei Pflanzenfressern, auch in Blasensteinen und überall da, wo innerhalb des Organismus Fäulnißprocesse obwalten, auf; aus menschlichem Urin scheidet es sich mit eintretender ammoniakalischer Fäulniß ab.

§. 240. Ueber die Bildung des Ammoniaks ist schon bei Besprechung seines Vorkommens in der Natur Einiges gesagt. Sowohl

nach den Materialien, aus denen es entsteht, als nach den Bedingungen, welche dabei mitwirken, waltet eine große Mannigfaltigkeit ob. Die erste und zugleich agriculturchemisch höchst wichtige Frage ist: ob es durch directes Zusammentreten seiner Elementarbestandtheile, also aus freiem Stickstoff und Wasserstoff entstehen könne? Ohne Mitwirkung anderer Körper ist es bisher auf keine Weise gelungen, beide Gase mit einander zu verbinden: weder hohe Temperatur noch starke Zusammendrückung des der Zusammensetzung des Ammoniaks entsprechenden Gemenges von 1 Maß Stickstoffgas und 3 Maß Wasserstoffgas brachte auch nur den kleinsten Theil desselben zum Verschwinden. Dagegen hat schon Th. de Saussure beim Verbrennen eines Gemenges von überschüssigem Wasserstoff mit Sauerstoffgas und Stickstoffgas die Bildung von salpetersaurem Ammonium nachgewiesen, und H. Davy beobachtete bei der Einschaltung von lufthaltigem, im Uebrigen aber reinem Wasser in den Kreis einer Volta'schen Säule am positiven Pole das Auftreten von Salpetersäure, am negativen Pole Ammoniak. Die Saussure'sche Beobachtung läßt sich mit den bei der Salpetersäure über deren Entstehung aus einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, durch welches der elektrische Funke hindurchschlägt, ausführlich besprochenen Thatsachen in Zusammenhang bringen, wenn man dabei weiter in Betracht zieht, wie Oxyde des Stickstoffs mit überschüssigem Wasserstoff erhitzt Ammoniak geben; es könnte also der Vorgang als in den auf einander folgenden Stadien von zuerst entstehender Salpetersäure und darauf folgender partieller Zersetzung der letzteren mit Wasserstoff stattfindend, aufgefaßt werden. Die Bildung von Ammoniak durch atmosphärische Vorgänge ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen und steht außer Zweifel, wenn auch die Ansichten über die Art dieser Vorgänge noch getheilt sind. Ein großer Theil des in der Luft enthaltenen Ammoniaks ist als salpetrigsaures Salz vorhanden, welches letztere sich, wie schon früher bemerkt, nach Schönbein bei der Verdunstung von Wasser bildet. Ein weiteres Eingehen auf diese Verhältnisse muß hier unterbleiben.

Die Bildung von Ammoniak aus Oxyden des Stickstoffs durch hinreichende Menge von Wasserstoffgas kann auf verschiedene Weise vermittelt werden: Stickoxyd oder Untersalpetersäuredampf mit überschüssigem Wasserstoffgas auf Platinschwamm geleitet, bringt diesen zum Erglühen, und aller Stickstoff wird zu Ammoniak; ein Gemenge von Stickoxydulgas und Wasserstoffgas mit Platinschwamm in Berührung gebracht, bleibt bei gewöhnlicher Temperatur ungeändert, wird aber der Platinschwamm erwärmt, so bildet sich reichlich Ammoniak. Auch Erhitzen von Oxyden des Stickstoffs mit Wasserstoff genügt zur Ammoniakbildung, diese findet aber reichlicher statt, wenn man das gasförmige Gemenge durch glühende Röhren leitet, welche mit Bimssteinpulver oder noch besser mit Eisenoxyd locker angefüllt sind. Hierher gehört auch die reichliche Ammoniakbildung bei der Berührung von Wasserstoffgas mit erhitzten salpetersauren oder salpetrigsauren Salzen.

Sowohl der Stickstoff als der Wasserstoff wirken im status nascendi auf einander, so daß sie sich zu Ammoniak verbinden, wenn feuchtes

Stickoxydgas oder der feuchte Dampf eines der höhern Oxyde des Stickstoffs über glühende Eisenfeile geleitet wird; ebenso wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Zink, Eisen, überhaupt mit Metallen in Berührung sind, welche mit wässerigen Säuren Wasserstoff entwickeln. Setzt man noch eine andere stärkere Säure zu dem Gemisch von wässeriger Salpetersäure und Zink oder Cadmium, Eisen, Zinn, Aluminium 2c., oder ist bei einem gewöhnlichen Wasserstoffentwickelungsgemisch (wässeriger Schwefelsäure oder Salzsäure und Zink 2c.) ein salpetersaures Salz, so kann bei gehörigem Verdünnungsgrade des Gemisches und wenn Erwärmung, überhaupt zu lebhafte Einwirkung vermieden wird, und sowohl die Säure als das Metall gegen die vorhandene Salpetersäure in hinreichendem Ueberschusse vorhanden sind, der Proceß so verlaufen, daß sämmtlicher Stickstoff der Salpetersäure zu Ammoniak wird, welches an die Säure gebunden bleibt, und daß, so lange diese Umwandlung vor sich geht, die Auflösung des Metalls ohne Wasserstoffentwickelung geschieht. Auf dies Verhalten gründet sich eine von Schulze angegebene Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure. Beispiele der Bildung von Ammoniak aus Salpetersäure wären noch mehrere anzuführen, es möge hier nur noch daran erinnert werden, daß unter Umständen in der Zersetzung begriffene organische Substanzen auf salpetersaure Salze so einwirken können, daß der Stickstoff der Salpetersäure hierbei Ammoniakform annimmt, ein Vorgang, welcher in agronomischer Beziehung schon darum wichtig ist, weil er die den tieferen Bodenschichten zugeführten oder überhaupt bei Abschluß der Luft mit Fäulnißgemischen in Berührung befindlichen salpetersauren Salze betrifft.

Zu den Stickstoffverbindungen, welche besonders geeignet sind, sich zu Ammoniak umzusetzen, gehört das Cyan: unter den Produkten der freiwilligen Zersetzung des freien Cyans in wässeriger Lösung ist (neben Kohlensäure, Oxalsäure, Blausäure und Harnstoff) Ammoniak enthalten. Blausäure zersetzt sich mit den Elementen des Wassers durch Einwirkung mäßig starker Schwefelsäure oder Salzsäure in Ammoniak und Ameisensäure; dieselbe Zersetzung erleidet sie durch fixe Alkalien in der Hitze; auch schon sich selbst überlassen zersetzt sie sich so, daß dabei Ammoniak entsteht. Alle Cyanmetalle geben bei Gegenwart von Wasser erhitzt Produkte, unter denen sich Ammoniak befindet; die Cyanverbindungen der Alkalimetalle zerfallen schon bei längerem Kochen der wässerigen Lösung vollständig in Ammoniak und ameisensaures Alkali. Cyansäure giebt mit Wasser gleichfalls Ammoniak; wird sie aus wässeriger Lösung durch eine stärkere Säure abgeschieden, so zerfällt sie alsbald und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil in Kohlensäure und Ammoniak, ein anderer Theil bleibt dabei unzersetzt, indem er sich mit dem gebildeten Ammoniak verbindet, ein dritter Theil scheidet sich in Cyamelid verwandelt in weißen Flocken ab.

Aus den organischen Stickstoffverbindungen entsteht Ammoniak durch vielerlei Veranlassungen. Es möge genügen, hier daran zu erinnern, daß bei allen Zersetzungen, welche in die Kategorie der Gährung, Fäulniß, Verwesung, Vermoderung, überhaupt der sogenannten Selbstentmischung

gehören, die relativen Mengen des Ammoniakform annehmenden Stickstoffs nach der Art der in Zersetzung begriffenen Substanz, nach den begleitenden Verbindungen und sonstigen mitwirkenden Umständen sehr verschieden ist. Auch bei der trocknen Destillation nimmt ein mehr oder minder großer Theil des Stickstoffs Ammoniakform an, wie sich u. a. in dem sogenannten Ammoniakwasser der Gasanstalten und besonders in dem reichen Gehalte der Destillationsprodukte von stickstoffreichen thierischen Substanzen (getrocknetem Blut, Fleisch, Hornsubstanz, Lederabfällen 2c.) an kohlensaurem Ammonium ausspricht. Durch geeignetes Erhitzen mit Alkalihydrat ist es möglich, sämmtlichen in organischen Verbindungen enthaltenen Stickstoff in Ammoniak überzuführen; es beruht hierauf das bekannte Verfahren der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen oder Stoffgemischen.

§. 241. Die Darstellung des Ammoniaks beruht auf der Zersetzung von Ammoniumsalzen mittelst einer starken Basis, als welche gewöhnlich Aetzkalk dient. Der chemische Vorgang ist z. B. bei der Anwendung von Chlorammonium folgender:

$$\underset{\text{Chlorammonium}}{2\,(NH_4\,Cl)} + \underset{\text{Kalk}}{Ca\,O} = \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH_3} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{Ca\,Cl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2\,O}$$

Um trockenes Ammoniakgas darzustellen, erhitzt man, unter Vermeidung zu hoher Temperatur, ein inniges Gemenge von feingepulvertem Salmiak mit der doppelten Gewichtsmenge pulverisirtem gebranntem Kalk in einer Retorte mit tubulirter Vorlage; in letzterer verdichten sich Wasserdampf und etwa mit fortgerissene feste Theile; aus der Vorlage leitet man das Ammoniakgas durch ein mit gekörntem Kalihydrat oder gebranntem Kalk oder Natron-Kalk, welcher zuvor durch starkes Erhitzen möglichst entwässert war, gefülltes Rohr und sammelt es über Quecksilber an. Auch durch gelindes Erwärmen von möglichst concentrirter wässeriger Ammoniaklösung und Trocknen des Dampfes mittelst Aetzkalk oder Alkalihydrat läßt sich Ammoniakgas erhalten. Zu einzelnen Versuchen, wo kleinere Mengen ausreichen, empfiehlt sich die Benutzung von mit Ammoniak gesättigtem Chlorsilber, welches beim Erhitzen gegen 120° das Ammoniak abgiebt.

Das gewöhnliche zu chemischen Experimenten dienende flüssige Ammoniak (Ammoniakflüssigkeit, Salmiakgeist) ist eine wässerige Lösung von Ammoniakgas. Die Darstellung dieser Flüssigkeit besteht einfach darin, daß man das aus einem erhitzten Gemenge von Salmiak und Kalk entwickelte Gas zur Absorption in Wasser leitet. Für die praktische Ausführung handelt es sich aber um Ermittelung des richtigsten Verhältnisses, wonach Kalk und Salmiak zu mischen sind, ferner ob und wie viel Wasser dem Gemenge beizufügen sei, und wie die Menge des zur Absorption dienenden Wassers gegen jenes Gemisch zu normiren sei. Die der obigen Gleichung entsprechende Menge von Kalk, nach dem Gewicht zu 52,3 auf 100 Salmiak sich berechnend, ist schon wegen der unvollkommenen Reinheit des Kalkes nicht ausreichend, sodann weil er, selbst in feinpulverisirter Form angewandt, nicht mit dem Salmiak in vollkommene Berührung kommt, besonders aber auch, weil sich, wenn

beide Körper auf einander wirken, zuerst ein basisches Chlorcalcium, eine Verbindung von Chlorcalcium mit Calciumoxyd bildet, in welcher das letztere erst bei höherer Temperatur auf Salmiak wirkt; hiernach würden auf 100 Theile Salmiak 104,6 Kalk erforderlich sein. Als ein durch jene Betrachtungen motivirtes und praktisch erprobtes Verhältniß dürfen wir ungefähr $1\frac{1}{2}$ Theile Kalk auf 1 Theil Salmiak annehmen. Der Zusatz von Wasser zu dem Gemisch geschieht, um die gegenseitige Einwirkung der Gemengtheile zu unterstützen; ein Theil des verwendeten Wassers kann dazu dienen, den Kalk vor der Mengung mit dem Salmiak zu staubigem Kalkhydrat zu löschen; zu dem Gemenge setzt man dann noch so viel Wasser hinzu, daß dessen Menge derjenigen des Salmiaks etwa gleich ist; eine größere Menge von Wasser bringt verschiedene Uebelstände mit sich. Die Menge des vorzulegenden Wassers muß mindestens ausreichen, um alles sich entwickelnde Ammoniak absorbiren zu können; da das wässerige Ammoniak, wie man es meistens anwendet, weit verdünnter ist, als dem Maximum der bei gewöhnlicher Temperatur möglichen Concentration entspricht, so kann die Menge des Absorptionswassers mindestens das Doppelte von dem Gewichte des verbrauchten Salmiaks betragen. Als Behälter, worin die das Ammoniak gebende Mischung sich befindet, dienen zur Darstellung im kleinern Maßstabe gläserne Kolben oder Retorten, für größeren oder fabrikmäßigen Betrieb gußeiserne Gefäße mit entsprechender Einrichtung zum Füllen und Entleeren und einem seitlichen Tubulus zur Ableitung des Dampfes. Die nöthige Erhitzung geschieht bei Glasgefäßen im Sandbade, bei eisernen über freiem Feuer. Zwischen das Absorptionsgefäß und den Entwickelungsapparat wird eine nur wenig Wasser enthaltende Vorlage eingeschaltet, damit das Ammoniakgas vor seinem Eintreten in das Absorptionswasser die etwa mit übergerissenen Theile der Mischung erst abgebe. Die Vorlage wird mit Rücksicht auf die Volumvermehrung des Absorptionswassers nur zu $\frac{2}{3}$ mit letzterem gefüllt. Das Entbindungsrohr ist bis auf den Boden der Vorlage zu führen, da das wässerige Ammoniak leichter ist als Wasser.

Eigenschaften des Ammoniaks. Bei gewöhnlicher Temperatur und unter dem Druck der Atmosphäre ist das Ammoniak gasförmig, von 0,5896 spec. Gewicht, welche mit den Resultaten der directen Bestimmung nahe übereinstimmende Zahl sich berechnet als die Hälfte von der Summe des spec. Gewichts des Stickstoffs (0,97134) und des Dreifachen vom spec. Gewicht des Wasserstoffs ($3 \times 0,0693$), so daß also in dem Ammoniakgase die Bestandtheile auf die Hälfte des ihnen im freien Zustande zukommenden Volums verdichtet sind. Dies bestätigt sich auch in der Volumsverdoppelung, welche das Ammoniakgas erleidet, wenn es durch fortgesetztes Hindurchschlagen des elektrischen Funkens in seine Elementarbestandtheile zersetzt wird. Das Gas ist farblos, von durchdringendem Geruch und alkalischem Geschmack, wirkt nicht ätzend. Seine spec. Wärme, diejenige des Wassers = 1 gesetzt, ist = 0,508; das Lichtbrechungsvermögen, dasjenige der Luft = 1 gesetzt, = 1,309. Durch Zusammendrückung bei 0° auf etwas weniger als $\frac{1}{4}$ seines Volumens,

bei 20° auf $^1/_8$ bis $^1/_9$ seines Volumens, oder durch Abkühlung unter dem gewöhnlichen Luftdruck auf ungefähr — 40° verdichtet sich das Ammoniak zu einer tropfbaren leicht beweglichen farblosen Flüssigkeit von 0,6234 (bei 0°) spec. Gewicht, welche bei — 75° zu einer weißen, durchscheinenden Krystallmasse erstarrt und an freier Luft bei — 35,7° siedet. Carré hat vor einiger Zeit sinnreiche Apparate construirt, um das aus starkem wässerigem Ammoniak beim Erwärmen sich entwickelnde Ammoniakgas in einer mit dem starkwandigen Behälter in Verbindung stehenden, durch Wasser abgekühlten Vorlage zu flüssigem Ammoniak zu verdichten und darauf durch Einsenken des Behälters in kaltes Wasser zu bewirken, daß es aus der Vorlage in das Wasser des Behälters schnell zurückverdunstet und die dabei latent werdende Wärme dazu dient, das Wasser in einem besonderen Gefäße, welches sich innerhalb der Vorlage befindet, zum Gefrieren zu bringen.

Die Löslichkeit des Ammoniakgases in Wasser ist sehr bedeutend; Davy hatte gefunden, daß 1 Vol. Wasser bei 10° und dem mittleren Barometerstande 670 Voll. Ammoniakgas absorbirt; die Absorption ist mit reichlicher Wärmeentwickelung verbunden. In Bezug auf die Abhängigkeit der Absorption von dem Druck weicht das Ammoniak von dem Dalton'schen Gesetze, wonach sonst bei den Gasen die Absorption dem Drucke proportional sein soll, nicht unbedeutend ab. Ueber den Grad der Auflöslichkeit des Ammoniakgases in Wasser nach verschiedenen Temperaturen liegen als neueste Ermittelungen diejenigen von Sims vor: unter dem Drucke gleich demjenigen einer Quecksilbersäule von 760 Millimetern absorbirt Wasser bei verschiedenen Temperaturen Gewichtsmengen von Ammoniak, welche durch nachstehende Tabelle ausgedrückt sind; t bedeutet die Temperatur und G die in Grammen ausgedrückte Gewichtsmenge an Ammoniak, welche von 1 Gr. Wasser absorbirt wird:

t	G	t	G	t	G	t	G
0°	0,899	28°	0,426	56°	0,256	84°	0,138
4	0,809	32	0,393	60	0,238	88	0,122
8	0,727	36	0,363	64	0,220	92	0,106
12	0,646	40	0,338	68	0,202	96	0,090
16	0,578	44	0,315	72	0,186	100	0,074
20	0,518	48	0,294	76	0,170		
24	0,467	52	0,274	80	0,154		

Hiernach läßt sich für verschiedene Temperaturen der Procentgehalt gesättigter Lösungen von Ammoniak leicht berechnen. Das wässerige Ammoniak ist eine farblose Flüssigkeit, welche um so mehr den penetranten Geruch des Gases zeigt, je concentrirter sie ist; der Geschmack ist brennend scharf. Die concentrirte Lösung gefriert erst bei — 38 bis 41°. Mit dem Concentrationsgrade erniedrigt sich der Siedepunkt des wässerigen Ammoniaks und das spec. Gewicht. Dalton giebt über dies Verhältniß folgende Tabelle:

Spec. Gew.	Ammoniakproc.	Siedepunkt	Spec. Gew.	Ammoniakproc.	Siedepunkt	Spec. Gew.	Ammoniakproc.	Siedepunkt
0,85	35,3	— 4°	0,90	22,2	30°	0,95	10,5	63°
0,86	32,6	+ 3,5	0,91	19,8	37	0,96	8,3	70
0,87	29,9	10	0,92	17,4	44	0,97	6,2	79
0,88	27,3	17	0,93	15,1	50	0,98	4,1	87
0,89	24,7	23	0,94	12,8	57	0,99	2	92

Anspruch auf größere Genauigkeit dürften die Zahlen der folgenden von Carius aus seinen Versuchen hergeleiteten Tabelle für das Verhältniß des spec. Gewichts zur Concentration machen; sie gelten für die Temperatur von 14° C.:

Spec. Gew.	Ammoniakproc.	Spec. Gew.	Ammoniakproc.	Spec. Gew.	Ammoniakproc.	Spec. Gew.	Ammoniakproc.	Spec. Gew.	Ammoniakproc.
0,8844	36	0,9001	29	0,9191	22	0,9414	15	0,9670	8
0,8864	35	0,9026	28	0,9221	21	0,9449	14	0,9709	7
0,8885	34	0,9052	27	0,9251	20	0,9484	13	0,9749	6
0,8907	33	0,9078	26	0,9283	19	0,9520	12	0,9790	5
0,8929	32	0,9106	25	0,9314	18	0,9556	11	0,9831	4
0,8953	31	0,9133	24	0,9347	17	0,9593	10	0,9873	3
0,8976	30	0,9162	23	0,9380	16	0,9631	9	0,9915	2
								0,9959	1

Da das gewöhnliche wässerige Ammoniak unter 12- und über 5procentig ist, für manche praktischen Verwendungen aber es wünschenswerth erscheint, noch geringere Differenzen im Procentgehalte aus dem spec. Gewichte zu erfahren, so weit dieses sich aräometrisch noch sicher bestimmen läßt, war eine ausführlichere Tabelle innerhalb jener Grenzen wünschenswerth. Eine solche hat Otto für die Temperatur von 16° C. entworfen:

Spec. Gew.	Ammoniakprocente	Spec. Gew.	Ammoniakprocente	Spec. Gew.	Ammoniakprocente
0,9517	12,000	0,9574	10,500	0,9636	8,875
0,9521	11,875	0,9578	10,375	0,9641	8,750
0,9526	11,750	0,9583	10,250	0,9645	8,625
0,9531	11,625	0,9588	10,125	0,9650	8,500
0,9536	11,500	0,9593	10,000	0,9654	8,375
0,9540	11,375	0,9597	9,875	0,9659	8,250
0,9545	11,250	0,9602	9,750	0,9664	8,125
0,9550	11,125	0,9607	9,625	0,9669	8,000
0,9555	11,000	0,9612	9,500	0,9673	7,875
0,9557	10,950	0,9616	9,375	0,9678	7,750
0,9559	10,875	0,9621	9,250	0,9683	7,625
0,9564	10,750	0,9626	9,125	0,9688	7,500
0,9569	10,625	0,9631	9,000	0,9692	7,375

Spec. Gew.	Ammoniak-procente	Spec. Gew.	Ammoniak-procente	Spec. Gew.	Ammoniak-procente
0,9697	7,250	0,9730	6,375	0,9759	5,625
0,9702	7,125	0,9735	6,250	0,9764	5,500
0,9707	7,000	0,9740	6,125	0,9768	5,375
0,9711	6,875	0,9745	6,000	0,9773	5,250
0,9716	6,750	0,9749	5,875	0,9778	5,125
0,9721	6,625	0,9754	5,750	0,9783	5,000
0,9726	6,500				

Die bereits beim Kohlenstoff erwähnte, schon 1777 von Fontana und Scheele beobachtete, später von Th. de Saussure näher erforschte Eigenschaft der porösen Kohleformen, verschiedene Gase und Dämpfe reichlich zu verdichten, hat in Bezug auf das Ammoniak dadurch eine ganz besondere Bedeutung gewonnen, daß es das erste näher beobachtete Beispiel von dem allgemeinen ähnlichen Verhalten des Ammoniaks zu vielen andern Körpern war. Es hängt hiermit die in der neueren Zeit vielfach erforschte und für die Bedeutung des Bodens als Regulators der Pflanzenernährung als höchst wichtig erkannte Eigenschaft der feinerdigen Gemengtheile des Bodens, Ammoniak durch Absorption gebunden zu halten, zusammen. Aus diesem Gesichtspunkte war eine Versuchsreihe motivirt, in welcher H. Eichhorn für die Reichlichkeit der Absorption von Ammoniakgas durch eine größere Zahl pulverförmiger fester Körper bestimmte Zahlenausdrücke suchte. Je 1 Gramm der betreffenden fein gepulverten Substanz blieb mit Ammoniakgas so lange in Berührung, bis die Absorption vollendet war. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt, deren zweite Columne die auf 0° und den mittleren Barometerstand reducirte Zahl der Kubikcentimeter Ammoniakgas angiebt, welche von 1 Gramm Substanz absorbirt wurden.

Name der Substanz	Von 1 Gr. Substanz absorbirte Mengen Ammoniakgas in Kubikcentimetern	Bemerkungen
Eisenglanz	0,61	zuvor erhitzt.
derselbe	2,65	mit 0,42% Feuchtigkeit.
Brauneisenstein	6,74	bei 110° getrocknet, mit 11,51% Wasser.
derselbe	6,57	geglüht.
Eisenhydroxyd durch Fällung dargestellt	64,29	bei 110° getrocknet, mit 10,40% Wasser.
dasselbe	11,56	geglüht.
Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) .	4,99	bei 110° getrocknet.
Quarz	0,78	geglüht.

Name der Substanz	Von 1 Gr. Substanz absorbirte Mengen Ammoniakgas in Kubikcentimetern	Bemerkungen
Opal	9,21	bei 100° getrocknet.
derselbe	5,46	geglüht
Kieselsäure, aus Fluorkiesel abgeschieden	70,8	bei 110° getrocknet, mit 5,6% Wasser.
dieselbe	9,67	geglüht.
Kaolin, geschlemmt	6,77	bei 110° getrocknet, mit 11,95% Wasser.
derselbe	3,16	schwach geglüht
derselbe	1,70	stark geglüht.
derselbe	30,78	lufttrocken, mit 3,45% Feuchtigkeit.
Töpferthon	32,53	bei 110° getrocknet, mit 10,5% Wasser.
derselbe	1,91	geglüht.
Ziegelmehl	1,40	geglüht.
Chabasit (ein wasserhaltiges Thonerde-Kalkerde-Silicat) . . .	116,46	bei 110° getrocknet, mit 20,05% Wasser.
derselbe	0,55	geglüht.
derselbe	131,81	lufttrocken, mit 5,23% Feuchtigkeit.
Meerschaum (wasserhaltiges Magnesia-Silicat)	159,22	bei 110° getrocknet, mit 10,41% Wasser.
derselbe	57,99	geglüht.
derselbe	237,22	lufttrocken, mit 24,95% Feuchtigkeit.
Serpentin (Magnesia-Silicat mit Magnesiumhydroxyd) . . .	5,88	bei 110° getrocknet, mit 13,20% Wasser.
derselbe	6,05	geglüht.
Bimsstein	0,43	bei 110° getrocknet, mit 1,94% Wasser.
derselbe	0,13	geglüht.
Asbest	0,33	bei 110° getrocknet.
Basalt	2,38	bei 110° getrocknet, mit 5,81% Wasser.
derselbe	1,53	geglüht.
Feldspath	0,47	geglüht.
natürlicher krystallisirter Gyps .	3,17	über Schwefelsäure getrocknet, mit 21,01% Wasser.
derselbe	2,22	geglüht.
derselbe	6,39	lufttrocken, mit 1,67% Feuchtigkeit.
gebrannter Gyps, käuflicher . .	5,5	bei 110° getrocknet, mit 5,52% Wasser und etwas K Cl.
schwefelsaures Magnesium . . .	161,6	über Schwefelsäure getrocknet, mit 48,11% Wasser.
dasselbe	24,88	geglüht.
schwefelsaures Natrium . . .	177,61	über Schwefelsäure getrocknet, mit 45,37% Wasser.
dasselbe	0,22	erhitzt.

Name der Substanz	Von 1 Gr. Substanz absorbirte Mengen Ammoniakgas in Kubikcentimetern	Bemerkungen
Alaun	436,95	über Schwefelsäure getrocknet.
phosphorsaures Natrium . .	124,46	krystallisirt.
dasselbe	2,59	bei 110° getrocknet.
dasselbe	0,07	geglüht.
Apatit	0,7	erhitzt.
Knochenasche	1,96	"
kohlensaures Magnesium . .	7,15	künstlich erzeugt, bei 110° getrocknet.
gebrannte Magnesia . . .	9,9	geglüht.
Magnesit	2,67	erhitzt.
Kreide	1,36	"
Marmor	0,42	"
Flußspath	0,73	"
Kryolith	0,27	"
Chlorkalium	0,31	"
Chlornatrium	0,02	"
Eisenchlorid	786,0	sublimirt.
Chlormagnesium	1186,0	wasserfrei, erhitzt.
Chlornatrium und Kreide . .	2,05	gleiche Theile, lufttrocken.
dieselben	1,04	gleiche Theile, angefeuchtet, dann bei 110° getrocknet.
Chlornatrium und Gyps . .	40,85	desgl.
Platinschwamm	0,77	erhitzt.
Holzkohle (Fichten-)	104,57	"
Knochenkohle	62,54	"
Ruß	78,88	aus Steinkohlengas, erhitzt.
Anthracit	58,6	erhitzt.
Steinkohle	34,67	bei 125° getrocknet.
Pechkohle	52,59	bei 120° getrocknet.
dieselbe	70,39	mit 3,37% Feuchtigkeit.
erdige Braunkohle	31,85	bei 120° getrocknet.
dieselbe	46,56	mit 4,20% Feuchtigkeit.
bituminöser Blätterschiefer . .	183,9	lufttrocken.
Rasentorf	148,36	bei 125° getrocknet.
derselbe	189,19	mit 15,4% Feuchtigkeit.
Asche von Holzkohle . . .	23,05	erhitzt.
Sandboden	2,51	bei 110° getrocknet.
Lehmboden	13,55	desgl.

Ein specielles Eingehen auf den Inhalt vorstehender Versuchsreihe liegt außerhalb der Aufgabe eines Lehrbuchs. Dem Leser leuchtet aber auch, ohne daß es einer besondern Hinweisung bedarf, eine Menge von Thatsachen daraus entgegen, welche agronomisch wichtig erscheinen, sofern die betreffenden Zahlen als vergleichender Ausdruck für das Vermögen der verschiedenen Bodengemengtheile, Ammoniak zu binden, gelten dürfen. Ohne die vorliegenden Zahlen könnten wir veranlaßt sein, dieses Ver-

mögen bei allen gegen das Ammoniak chemisch indifferenten Stoffen für wesentlich von dem Grade der mechanischen Zertheilung abhängig zu halten. Daß diese Voraussetzung aber nur höchst bedingt zulässig sei, zeigt sich z. B. bei der Vergleichung des Platinschwamms mit der Holzkohle, des Quarzpulvers mit dem Pulver dichter Steinkohlensorten. Kaum denkbar ist es, daß zu Staub gelöschter Kalk einen mindern Grad von feiner mechanischer Zertheilung repräsentiren solle als Töpferthon, ebenso Quarz, Feldspath, Kryolith, Marmor, Bimsstein 2c. gegenüber pulverisirtem Opal. Wir müssen also annehmen, daß bei der in dieser Ammoniakverdichtung wirksamen Flächenanziehung für die Größe des Effectes die Natur der betreffenden Substanz wesentlich bedingend sei. Auffallend ist es, wie sehr bei manchen Körpern mit dem Verluste des ihnen im ursprünglichen, resp. unerhitzten Zustande zukommenden Wassers das Vermögen, Ammoniak zu verdichten, sich vermindert, und zwar selbst bei solchen, wo man erwarten sollte, daß das Wasser zu innig gebunden sei, um das Ammoniak durch Absorption sich aneignen zu können, wie dies allerdings in mehreren der mitgetheilten Versuche der Fall zu sein scheint. Von einer eigentlich chemischen Bindung des Ammoniaks darf bei dem Blätterschiefer, dem Rasentorf (durch deren humose Gemengtheile) und besonders bei dem Chlormagnesium und Chlorcalcium die Rede sein.

Der agronomisch uns am meisten interessirende, auf Ammoniak bezügliche Adhäsionseffekt, welchen erdige Substanzen auf das ihnen in wässeriger Lösung dargebotene Ammoniak ausüben und welcher sich auch auf dessen Salze erstreckt, wird zweckmäßig im Zusammenhange mit den beim Kali und der Phosphorsäure bereits erwähnten Absorptionserscheinungen näher zu besprechen und dieses Thema bei dem Kapitel von den physikalischen Eigenschaften des Thones abzuhandeln sein.

§. 242. Die chemischen Verhältnisse des Ammoniaks. Von der Zusammensetzung und Bildungsweise ist oben bereits das Nöthige gesagt. Während sich der Stickstoff im Ammoniak als dreiwerthig zeigt, ist er in den Ammoniumsalzen fünfwerthig, so daß der in den Salzen angenommene Atomcomplex NH_4 als einwerthig angesehen werden muß und sich auch ganz so verhält. Das Ammoniak ist eine starke Base und zeigt in Folge dessen alkalische Eigenschaften: es bläut Lackmus, bräunt Curcumafarbstoff, grünt Veilchensaft; da hierbei die Mitwirkung von Feuchtigkeit kaum auszuschließen ist, so ist ohne Weiteres nicht daraus zu folgern, ob die alkalische Reaction dem wasserfreien Ammoniak oder nur seinem Zusammenwirken mit Wasser zuzuschreiben sei. Der Geruch ist stark stechend; kleinere Mengen des Dampfes eingeathmet wirken erregend, die stärkere Einwirkung des Dampfes auf den thierischen Körper kann sich leicht bis zur Tödtung steigern. Noch empfindlicher gegen die Wirkung des Ammoniakdampfes sind Pflanzen: wässeriges Ammoniak oder selbst kohlensaures Ammonium in den Raum unter eine Glocke gebracht, worin sich eine Pflanze (etwa im Blumentopfe) befindet, bewirkt, daß diese in kurzer Zeit getödtet ist. Nur in einem Verdünnungsgrade, welcher keine Reaction auf Lackmuspapier mehr zuläßt, können die Gewächse das Begießen mit wässerigem Ammoniak vertragen. Die

Oberhaut des menschlichen Körpers wird von Ammoniakdampf oder wässerigem Ammoniak nicht wie von Kali- oder Natronlauge afficirt, sondern nur gereizt und etwas erweicht; ähnlich verhalten sich die organischen Verbindungen, in denen eines, zwei oder alle drei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind.

Ammoniakgas zeigt sich mit blasser Flamme brennbar, wenn es in die Luft strömend an einer Weingeist- oder sonstigen Flamme vorbeigeht, welche die zur Entzündung nöthige Temperatur fortgesetzt darbietet. In Sauerstoffgas strömend kann es, wenn der Strom nur schwach ist, entzündet werden und brennt darin mit schwach gelber Flamme fort. Mit Sauerstoffgas giebt Ammoniakdampf ein Gemenge, welches beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens verpufft. Glühhitze bewirkt, besonders unter dem Contacteinflusse verschiedener Metalle, die Zersetzung des Ammoniaks in seine Bestandtheile. Anhaltendes Hindurchschlagen des elektrischen Funkens durch trocknes Ammoniakgas wirkt in derselben Weise; an einem abgemessenen Quantum desselben, wenn es in einem Glasrohre über Quecksilber abgesperrt ist, bemerkt man dabei Verdoppelung des Volumens. Durch Platinschwamm wird bei einer Temperatur von 193° Ammoniakgas, welches mit Sauerstoff gemengt ist, oxydirt, so daß Wasser und Stickstoff auftreten; bei gesteigerter Temperatur betheiligt sich auch letzterer an der Oxydation: es bildet sich Untersalpetersäure, daneben auch, je nach den Mengungsverhältnissen, salpetersaures und salpetrigsaures Ammonium. Von Chlor wird das Ammoniak heftig afficirt: werden beide gasförmig mit einander gemengt, so verbindet sich unter Feuererscheinung das Chlor mit dem Wasserstoff des Ammoniaks, und die so gebildete Salzsäure giebt mit unzersetztem Ammoniak Salmiakdampf. Aehnlich, jedoch ohne Feuererscheinung, wirkt Brom. Leitet man Chlorgas in wässeriges Ammoniak, so treten die den Zersetzungsproceß bezeichnenden äußern Erscheinungen um so lebhafter auf, je concentrirter die Lösung: unter Freiwerdung von Stickstoff bildet sich eine Lösung von Salmiak, und wenn kein freies Ammoniak mehr vorhanden ist, beginnt die Bildung des durch seine Explodirbarkeit gefährlichen Chlorstickstoffs. Die Wirkung des Broms auf wässeriges Ammoniak ist derjenigen des Chlors ähnlich. Jod macht unter Mitwirkung von Wasser aus Ammoniak den Stickstoff nicht frei, sondern verbindet sich mit demselben, indem daneben Jodammonium entsteht. Ist neben dem Ammoniak ein fixes Alkali oder Kalk zugegen, so ist beim Hinzutreten von Chlor der Bildung von Chlorstickstoff vorgebeugt, der chemische Vorgang wird aber dadurch complicirter, daß das sich bildende unterchlorigsaure Salz mitwirkt. Unterchlorigsäuregas verpufft mit Ammoniakgas unter Freiwerdung von Stickstoff und Chlor. Bringt man wässeriges Ammoniak unter fortgesetzter Abkühlung allmälig zu wässeriger unterchloriger Säure, so entwickelt sich Stickstoffgas und ölige Tropfen von Chlorstickstoff scheiden sich ab. Geschieht die Mengung schnell und wird der Erhitzung nicht vorgebeugt, so beobachtet man eine stürmische Entwickelung von Chlor und Stickstoffgas. Durch Lösungen unterchlorigsaurer Salze, welche freies Alkali beigemischt enthalten, läßt sich,

wenn sie in gehörigem Ueberschuß zur Anwendung kommen, und besonders wenn ein gewisser Zusatz von Brom mitwirkt, aus einem gegebenen Quantum Ammoniak sämmtlicher Stickstoff frei machen, dessen Volumen daher, wenn man es nach beendigter Reaction mißt, einen Ausdruck für die Menge des vorhanden gewesenen Ammoniaks giebt. Hierauf beruht das für agriculturchemische Untersuchungen, bei denen es sich um quantitative Bestimmungen von Ammoniak handelt, von W. Knop angegebene vortreffliche analytische Verfahren. Zu den Stoffen, welche sowohl auf trockenes als wässeriges Ammoniak heftig zersetzend einwirken, indem sie zunächst den Wasserstoff desselben in Angriff nehmen, gehört die Untersalpetersäure; daher beobachtet man auch beim Mischen von rauchender Salpetersäure mit einer nicht zu verdünnten Lösung eines Ammoniumsalzes reichliche Entwickelung von Stickstoffgas. Alle durch Wasserstoff in der Hitze reducirbaren Metalloxyde werden auch durch Erhitzen in Ammoniakdampf reducirt, wobei Wasser und Stickstoff, nicht selten auch Oxyde des Stickstoffs und Stickstoffmetalle gebildet werden. Ueber glühende Kohle geleitet bildet das Ammoniak Stickstoff und Cyanammonium.

Von höchster Bedeutung für die Bildung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen in den lebenden Körpern ist die Geneigtheit des Ammoniaks, sich in mannigfaltigster Weise mit stickstofffreien organischen Stoffen zu combiniren. Näheres hierüber gehört in die organische Chemie. An Affinität zu Säuren steht das Ammoniak den andern Alkalien, den alkalischen Erden und andern durch hervortretend basische Eigenschaften ausgezeichneten Metalloxyden, z. B. dem Bleioxyde, nach, und wird daher durch dieselben aus seinen Salzen frei gemacht, es neutralisirt aber die stärksten Säuren vollkommen. Die Ammoniumsalze sind im Allgemeinen in Wasser leicht löslich. In ähnlicher Weise wie das Chlorkalium bildet das Chlorammonium mit Platinchlorid eine schwerlösliche Verbindung, Ammoniumplatinchlorid oder Platinsalmiak, $Pt\,Cl_4 + 2\,NH_4\,Cl$, welche wegen ihrer Unlöslichkeit in einem Gemische von Alkohol und Aether zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks benutzt wird. Diese Verbindung ist zugleich ein Beispiel der mancherlei Doppelsalze, welche Ammoniumsalze mit andern Salzen zu bilden geneigt sind. Die an und für sich unlöslichen Oxyde mehrerer Schwermetalle, auch phosphorsaure, borsaure ꝛc. Salze derselben, werden durch Ammoniak gelöst erhalten; während dieselben durch andere Alkalien aus ihren Lösungen gefällt werden, bringt in diesen wässeriges Ammoniak entweder keinen Niederschlag hervor, oder derselbe löst sich wieder bei Zusatz eines gewissen Ueberschusses von Ammoniak; dahin gehören die Oxyde von Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Silber, Kupfer, Kobalt, Nickel; unvollständig gefällt wird Eisenoxydul. Von den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen mancher Metalle wird Ammoniakgas unter Wärmeentwickelung reichlich und nach bestimmten Proportionen absorbirt; die auf diese Weise entstehenden Verbindungen sind aber alle sehr leicht zersetzbar. Die Dampftension des Ammoniaks bedingt es, daß seine Salze beim Verdampfen der wässerigen Lösung, einige schon bei gewöhnlicher Tem-

peratur an der Luft, Ammoniak abdunsten und dadurch der Rückstand eine saure Beschaffenheit annimmt. In der Hitze sind die Haloïdverbindungen des Ammoniums und von den sauerstoffhaltigen Salzen desselben das kohlensaure Ammonium flüchtig. Viele von den sauerstoffhaltigen Salzen des Ammoniums zersetzen sich beim Erhitzen so, daß Wasser und freier Stickstoff als Produkte der Zersetzung auftreten. Das salpetersaure Ammonium zerfällt in Stickstoffoxydul und Wasser. Durch Wirkungen der Hitze oder verschiedener anderer Ursachen können sich bei der Zersetzung von Ammoniumverbindungen sogenannte Amide bilden, d. h. Verbindungen, die wir ansehen können als Ammoniak, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Säureradicale ersetzt sind. Näheres über die Amide in der organischen Chemie.

Die Salze des Ammoniums sind farblos, sofern es die Säure ist. Die meisten haben einen stechend salzigen etwas urinösen Geruch.

Schwefelverbindungen des Ammoniums (Ammoniumsulfurete).

§. 243. In der Mannigfaltigkeit der Verbindungsverhältnisse und gewissen allgemeinen Eigenschaften erinnern die Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel resp. Schwefelwasserstoff an die Sulfurete der Alkalimetalle. Von ihrem Vorkommen in der Natur und den natürlichen Bedingungen, unter denen sie sich bilden, ist etwas Genaueres bis jetzt nicht ermittelt, vielmehr nur das in manchen Fällen sich schon durch den Geruch verrathende Vorhandensein von Schwefelammonium in Fäulnißgemischen im Allgemeinen bekannt. Praktisch bedeutungsvoll ist die Bildung desselben bei Fäulnißprocessen aus schwefelsaurem Ammonium, sofern die Bindungsmittel des Ammoniaks, welche letzteres in die Verbindungsform des schwefelsauren Salzes überführen, namentlich Gyps, ihre Bedeutung verlieren, wenn die Bedingungen eintreten, durch welche jenes Salz zu Schwefelammonium wird.

Einfach-Schwefelammonium $(NH_4)_2$ S. Diese nur bei niederer Temperatur existirende Verbindung erhält man dadurch, daß man in einem durch Kältegemisch auf mindestens — 18° C. abgekühlten Rohre 2 Voll. trockenes Ammoniakgas (= 1 Aequ.) mit 1 Vol. (= 1 Aequ.) trockenem Schwefelwasserstoffgas zusammentreten läßt; die Gase verdichten sich zu einer weißen feinkörnigen Krystallmasse von der bezeichneten Zusammensetzung. Dieselbe Verbindung erhält man auch durch Erwärmen eines innigen Gemenges von Salmiak mit Einfach-Schwefelkalium, wobei die die Dämpfe aufnehmende Vorlage auf — 18° abgekühlt ist. Sie zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst in einer Atmosphäre von Ammoniak, in Ammoniumsulfhydrat und Ammoniak. Als eine wässerige Lösung dieser Verbindung sieht man die Flüssigkeit an, welche man erhält, wenn man von zwei gleichen Portionen wässerigen Ammoniaks die eine ganz mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann die andere hinzufügt.

Ammoniumhydrosulfid, Ammoniumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, NH_4 SH, ist die dem Kaliumsulfhydrat entsprechende Verbindung, deren wässerige Lösung zu den wichtigsten Reagentien gehört, da sie gewöhnlich sowohl zur Fällung gewisser Schwefelmetalle, resp. zu deren Abscheidung aus Gemischen, als zur Auflösung und Trennung anderer Schwefelmetalle dient. In fester Form erhält man sie durch Zusammentretenlassen von trockenem Schwefelwasserstoff mit trocknem Ammoniakgas bei einer Temperatur von nicht unter — 10°. Beide Gase verbinden sich unter diesen Umständen und unter einem Drucke, welcher nicht größer ist als der gewöhnliche Atmosphärendruck, stets nur nach gleichen Raumtheilen. An der innern Wand eines mit Eis umgebenen Glases, worin die Gase zusammentreten, verdichtet sich die Verbindung zu zarten, farblosen Nadeln und Blättchen; dieselben lassen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren und lösen sich leicht in Wasser, so daß sie schon an der freien Luft zerfließen hierbei und noch mehr unter Mitwirkung des Lichtes färbt sich die Verbindung schnell gelb unter Bildung von Ammoniumpolysulfiden. Sie riecht zugleich nach Ammoniak und nach Schwefelwasserstoff und reagirt alkalisch. Die wässerige Lösung erhält man am einfachsten durch Uebersättigen von wässerigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff; ursprünglich farblos färbt sie sich an der Luft und am Lichte alsbald gelb, indem sich Ammoniumpolysulfide und unterschwefligsaures Ammonium bilden; durch fortgesetzte Oxydationswirkung der Luft tritt in Folge der vollständigen Umwandlung in letzteres Salz und Abscheidung von Schwefel Entfärbung ein.

Ammoniumdisulfid, $(NH_4)_2 S_2$, bildet sich, wenn in der Hitze Dämpfe von Salmiak und Schwefel zusammenkommen, und scheidet sich beim Abkühlen in gelben, leicht zerfließlichen Krystallen ab. Eine Lösung erhält man durch Auflösen von Schwefel in wässerigem Einfach-Schwefelammonium.

Ammoniumpentasulfid, $(NH_4)_2 S_5$, erhält man in schönen Krystallen, wenn man concentrirtes wässeriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoff sättigt, Schwefelpulver zusetzt, wieder mit Ammoniak, dann mit Schwefelwasserstoff sättigt und so abwechselnd fortfährt, bis die Flüssigkeit nach der letzten Sättigung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte erstarrt. Aus der durch Erwärmen bis 40° wieder entstandenen klaren Lösung scheidet sich beim langsamen Erkalten in einer verschlossenen Flasche die Verbindung in deutlichen Krystallen ab. Es sind orangerothe vierseitige Prismen, welche an feuchter Luft Ammoniumsulfhydrat abdunsten und Schwefelkrystalle, gemengt mit unterschwefligsaurem Ammonium, zurücklassen. In warmer, trockner Luft verflüchtigt sich neben Ammoniumsulfhydrat Ammoniak und es bleibt Ammoniumheptasulfid $(NH_4)_2 S_7$. Letzteres bildet rubinrothe relativ beständige Krystalle, welche erst bei einer Temperatur jenseits 300° sich zersetzen, von Wasser und selbst salzsäurehaltigem nur langsam zersetzt werden.

Ammoniumtetrasulfid, $(NH_4)_2 S_4$, erhält man aus der Mutterlauge, aus welcher sich die Krystalle des Pentasulfids abgesetzt haben,

indem man dieselbe mit Schwefelwasserstoff und Ammoniakgas sättigt, bis die Flüssigkeit zu einem gelblichen Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle, welche sich in der Mutterlauge, ebenso in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff unverändert erhalten, lösen sich in wenig Wasser, die concentrirte Auflösung trübt sich alsbald, aus der verdünnten scheidet sich sogleich Schwefel ab. In alkoholischer Lösung ist die Verbindung beständiger.

Das Rhodanammonium.

CNS (NH_4).

§. 244. Dieses auch unter dem Namen Sulfocyanammonium oder Schwefelcyanammonium bekannte Salz interessirt uns wegen seiner Entstehungsweise und der hieraus sich herleitenden Gegenwart in dem aus dem Gaswasser der Steinkohlengasanstalten dargestellten Ammoniak. Es bildet sich bei Einwirkung von Blausäure auf Schwefelammonium, ebenso in Dampfgemischen, welche jene Stoffe oder das Material zu ihrer Bildung enthalten, also bei der trockenen Destillation stickstoff- und schwefelhaltiger organischer Substanz, z. B. der Steinkohle. Am leichtesten stellt man es dar, indem man Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Ammoniak in verdünntem Alkohol behandelt.

Das Rhodanammonium krystallisirt in farblosen, glänzenden blättrigen Tafeln, löst sich sehr leicht in Wasser und ist geneigt, an der Luft zu zerfließen. Es schmilzt bei 147°, verwandelt sich bei 170° in das ihm isomere Sulfocarbamid und giebt bei höherer Temperatur verschiedene Zersetzungsprodukte, welche in das Gebiet der organischen Chemie gehören.

Vom landwirthschaftlichen Standpunkte aus verdient das Rhodanammonium besonders aus dem Umstande Beachtung, daß es für die Pflanzen ein directes Gift ist. Es ist deshalb das rohe schwefelsaure Ammonium, wie es die Gasanstalten liefern, nur mit Vorsicht zum Düngen oder zur Darstellung von sogenannten Ammoniak-Superphosphaten anzuwenden.

Haloidsalze des Ammoniums.

§. 245. Chlorammonium, Salmiak, NH_4 Cl. Wenngleich schon seit langer Zeit bekannt, wurde dieses Salz doch erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts fabrikmäßig dargestellt. In Bezug auf sein Vorkommen unter agronomisch beachtenswerthen Umständen sei hier noch besonders daran erinnert, daß, gleichwie man in salzhaltigen mit Moorerden oder sonstigen Lagern verwester organischer Reste in Verbindung stehenden Massen mehrfach Salmiak direct nachgewiesen hat, seine häufige Bildung auch in gewöhnlichen Düngergemischen und im Boden anzunehmen sei.

Die fabrikmäßige Bereitung des Salmiaks geschieht jetzt fast nur noch im Zusammenhange mit andern Fabrikationen, welche entweder das Rohmaterial als Nebenprodukt liefern, oder durch Benutzung der Abfälle die Bereitung lohnend machen. Der aus dem Orient, besonders Aegypten kommende Salmiak, welcher bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts den europäischen Bedarf deckte, wurde durch Sublimation des vom Verbrennen von Kameelmist gewonnenen Rußes erhalten. Auf demselben Principe, nämlich der Erhitzung eines Gemisches thierischer oder sonstiger stickstoffhaltiger Substanzen mit Kochsalz, beruht die sogenannte Lüttich'sche Methode: in besonderen Oefen wird ein Gemenge von Kochsalz, Steinkohlen, thierischen Substanzen und Thon verbrannt und der davon gewonnene Ruß sublimirt. Gewöhnlich stellt man den Salmiak dar aus dem rohen kohlensauren Ammonium, welches man theils durch trockene Destillation von Thierstoffen aller Art, in Verbindung mit deren Ausnutzung zur Blutlaugensalzfabrikation, Darstellung von Beinschwarz rc., theils von dem Ammoniakwasser der Gasanstalten, theils aus gefaultem Urin erhält. Aus dem rohen kohlensauren Ammonium, resp. dessen wässeriger Lösung, erhält man den Salmiak entweder einfach durch Neutralisation mit der bei der Sodafabrikation wohlfeilst abfallenden Salzsäure, indem man die neutralisirte unreine Lösung bis zur Krystallisation eindampft und den unreinen Salmiak bis zur Verflüchtigung der färbenden und stinkenden Beimischungen erhitzt; oder indem man die Lösung des kohlensauren Ammoniums mit der bei chemischen Fabrikationen abfallenden Chlorcalciumlösung oder mit Soolmutterlauge vermischt, die von den gefällten kohlensauren Erden abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft und aus dem Rückstande den Salmiak durch Sublimation abscheidet; oder endlich, man bereitet aus dem kohlensauren Ammonium durch Sättigung mit roher Schwefelsäure oder durch Zersetzung mit Gyps zunächst schwefelsaures Ammonium, versetzt die Lösung des letzteren mit einer entsprechenden Menge Kochsalz, dampft das Gemisch unter fortwährender Herauskrückung des gebildeten als Nebenprodukt auftretenden schwefelsauren Natriums bei Siedhitze ein, bis man an einer Probe erkannt hat, daß der in der Lösung enthaltene (durch Zersetzung des schwefelsauren Ammoniums mit dem Kochsalz unter diesen Umständen gebildete) Salmiak beim Erkalten herauskrystallisirt. Durch Sublimation wird der auf die eine oder die andere Weise gewonnene Salmiak gereinigt, und erhält hierbei, wenn die Erhitzung schnell geschieht, die Kuchenform einer dichten fasrigen Aggregatmasse, in welcher er gewöhnlich als Handelswaare vorkommt, während das durch Krystallisation aus wässeriger Lösung erhaltene Fabrikat lockere Beschaffenheit hat. Durch Abänderung der Bedingungen bei der Sublimation kann der Salmiak auch ein lockeres, aus kleinen oktaëdrischen Krystallen bestehendes Pulver bilden. Bei der Krystallisation des Salmiaks aus wässeriger oder weingeistiger Lösung reihen sich die unvollkommen ausgebildeten oktaëdrischen Krystalle zu fadenartigen Aggregaten zusammen. Aus Harn, überhaupt aus harnstoffhaltiger Lösung, ebenso aus der rohen Salmiaklauge krystallisirt er in Würfeln.

Von den physikalischen Eigenschaften des Salmiaks ist noch Folgendes zu bemerken: die Krystalle und die derben Aggregate derselben lassen sich wegen einer gewissen Zähigkeit schwer pulvern. Das spec. Gewicht ist = 1,5. Der Schmelzpunkt liegt nahe beim Siedepunkte, so daß das Salz schon vor dem Schmelzen sich verflüchtigt. Beim Verflüchtigen des Salmiaks tritt eine sogenannte Dissociation ein, d. h. der Salmiak zerfällt in der Hitze in Ammoniak und Salzsäure, welche sich beim Erkalten wieder vereinigen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Verdampfung statt, aber in geringem Grade schon beim Kochen der wässerigen Lösung. In trockener Luft hält sich Salmiak unverändert, in feuchter, also auch schon in der gewöhnlichen Luft verliert er etwas Ammoniak und nimmt etwas saure Reaction an, welche beim Erhitzen bis zu beginnender Sublimation wieder verschwindet. Noch deutlicher tritt jene Zersetzung hervor, wenn man eine wässerige Salmiaklösung kocht; bei einem besonderen hierauf gerichteten Versuche konnte im Ganzen etwa $^1/_2$ Procent des Ammoniakgehaltes vom Gewichte des gelösten Salmiaks ausgetrieben werden. Noch mehr als beim Salmiak tritt bei verschiedenen andern Ammoniumsalzen die Neigung, Ammoniak durch Verflüchtigung zu verlieren, hervor; es ist daher begreiflich, daß auch andere mechanische Actionen, besonders die Adhäsionskraft, in demselben Sinne auf jene Salze zersetzend einwirken, und dadurch sowohl die Bindung des Ammoniaks durch Absorption als die Ueberführung der mit dem Ammoniak verbunden gewesenen Säuren auf andere Basen vermitteln mögen. 1 Theil Salmiak löst sich bei 18,75° C. in 2,7 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,08 spec. Gewicht. Der Vorgang der Auflösung ist mit starker Wärmebindung verbunden. Von kochendem Wasser verlangt der Salmiak nur sein gleiches Gewicht zur Auflösung. In Alkohol ist er weit weniger als in Wasser löslich; die Löslichkeit wird durch Zusatz von Aether zum Alkohol noch erheblich vermindert.

Verschiedene Metalle wirken mit Salmiak erhitzt zersetzend auf ihn, so daß sich Chlormetall, Ammoniak und Wasserstoff bilden; Eisen z. B. wird dadurch in Eisenchlorür verwandelt. Unter Mitwirkung von Luft und Feuchtigkeit werden bei gewöhnlicher Temperatur die unedlen Metalle stark angegriffen, wobei sich theils Chloride, theils Oxyde bilden. Beim Erhitzen mit den Oxyden derselben Metalle findet eine Umwandlung derselben theils in Chloride, theils in Oxychloride statt. Auf nassem Wege wirken die Metalloxyde auf Salmiak, gleichwie überhaupt auf Ammoniumsalze so, daß entweder, wie es durch die Alkalien und alkalischen Erden geschieht, alles Ammoniak frei wird und ein Chlormetall gelöst bleibt, oder die Zersetzung des Salmiaks geschieht nur partiell und es bilden sich, z. B. durch Eisenoxyd, Kupferoxyd ꝛc., Doppelverbindungen des entstehenden Metallchlorids mit Chlorammonium. Manche solcher Doppelverbindungen bleiben selbst bei Gegenwart von freiem Alkali gelöst, weshalb die Oxyde der betreffenden Metalle aus salzsaurer Lösung beim Uebersättigen mit Ammoniak gar nicht oder nur unvollständig gefällt werden, während sie doch an und für sich unlöslich sind und ihre Fällung ohne Gegenwart von Ammoniumsalzen durch ein fixes Alkali vollständig

erfolgt. Bei analytischen Operationen ist daher die Mitwirkung von Salmiak oder das Obwalten von Bedingungen, unter denen derselbe sich in einer Lösung bildet, stets ein sehr beachtenswerther, bald erwünschter, bald erschwerender Umstand. Auch auf die Löslichkeitsverhältnisse mancher anderer Körper übt die Gegenwart von Salmiak einen hervortretenden Einfluß: Fresenius hat z. B. nachgewiesen, daß, während phosphorsaures Ammonium-Magnesium 15293 Theile reines Wasser, ferner 44500 Gewichtstheile Wasser, welchem etwas Aetzammoniak beigemischt ist, zu seiner Auflösung erfordert, dasselbe Salz sich in 4548 Theilen einer 20procentigen Salmiaklösung löst, und durch Zusatz von Ammoniak zu einer solchen Lösung die Löslichkeit jener Verbindung nur ungefähr auf diejenige in reinem Wasser vermindert wird. Mit dem oben erwähnten Verhalten des Salmiaks beim Kochen der wässerigen Lösung, nämlich der Verflüchtigung von Ammoniak und dem Auftreten freier Salzsäure in der Flüssigkeit, kann es in Zusammenhang gebracht werden, daß kohlensaures Calcium mit Salmiaklösung gekocht sich zersetzt, indem Chlorcalcium entsteht und kohlensaures Ammonium sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Auch Glas und Porzellan werden von Salmiaklösung, welche man darin verdampft, weit stärker als von Wasser angegriffen. Nach den Versuchen von Fresenius löste 1 Liter Wasser in Glasgefäßen stark eingekocht 14 Milligramme Glasbestandtheile, dagegen eine 10procentige Salmiaklösung 39 Milligr., und gegen Porzellan verhielt sich dieselbe ähnlich.

§. 246. Bromammonium, NH_4 Br, erhält man am einfachsten durch Sättigen wässerigen Ammoniaks mit wässeriger Bromwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung. Außerdem bildet es sich beim Eingießen von Brom in überschüssiges wässeriges Ammoniak. Es bildet lange farblose Säulen, die in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht löslich sind, sich an der Luft gelb färben und sich ohne Zersetzung sublimiren lassen.

Jodammonium, NH_4 J, bildet sich durch directes Zusammentreten von Ammoniak und Jodwasserstoffsäure und zwar sowohl der Gase als in wässeriger Lösung. Aus Jodkalium erhält man es, wenn man eine heißgesättigte Lösung dieses Salzes mit der äquivalenten Menge schwefelsaurem Ammonium versetzt, durch Zusatz von Weingeist das gebildete schwefelsaure Kalium abscheidet und das Filtrat eindampft. Das Salz ist im reinen Zustande farblos, krystallisirt schwer in undeutlichen leicht löslichen Würfeln, zerfließt an der Luft, färbt sich dabei unter Verflüchtigung von Ammoniak und Freiwerden von Jod gelb. Die wässerige Lösung löst, ähnlich wie diejenige des Jodkaliums, reichlich Jod und wird dadurch zu einer dunkelbraunen, bei größerer Concentration undurchsichtigen Flüssigkeit.

Fluorammonium, NH_4 Fl. Die wässerige Lösung erhält man durch Neutralisation wässeriger Flußsäure mit wässerigem Ammoniak; das feste Salz bildet sich durch Zusammentreten der Gase beider Körper, auch durch Erhitzen von 1 Th. Salmiak und 3 Th. Fluornatrium; befindet sich das Gemisch in einem Platintiegel mit aufgelegtem Deckel,

so sublimirt bei gelindem Erhitzen des Tiegels das gebildete Fluorammonium und verdichtet sich an dem Deckel, wenn dieser von Zeit zu Zeit durch aufgetropftes Wasser hinreichend abgekühlt wird. Das feste in farblosen Prismen krystallisirende Salz ist leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich; in trockner Luft ist es beständig, in feuchter Luft, ebenso wie in Berührung mit Wasser zersetzt es sich in Ammoniak und Fluorwasserstoff-Fluorammonium, $NH_4 Fl + Fl H$; in fester Form erhält man letzteres als körnig prismatische Krystalle, wenn man die wässerige Lösung des ersten Salzes bei 36° bis 40° C. eindampft; seine Lösung kann statt wässeriger Flußsäure zum Glasätzen und zum Aufschließen von Silicaten benutzt werden.

Cyanammonium, $NH_4 CN$. Dieses Salz bildet sich bei verschiedenen Processen, wobei Verbindungen mit den entsprechenden Elementarbestandtheilen bei hoher Temperatur auf einander einwirken, neben Blausäure, Kohlensäure ꝛc.: dasselbe ist z. B. unter den Produkten enthalten, welche entstehen, wenn man ein Gemisch von Stickstoffoxyd oder anderen Oxyden des Stickstoffs mit Aethylengas oder Dämpfen organischer Körper mit erhitztem Platinschwamm zusammenbringt, oder auch ohne Mitwirkung des letzteren durch ein glühendes Rohr leitet; ferner wenn man Ammoniakdampf bei Luftabschluß mit stark glühender Kohle in Berührung bringt; desgleichen entsteht es durch Glühen von überschüssiger Kohle mit einem Gemenge von Salmiak und Bleioxyd. In fester krystallinischer Form erhält man es, wenn man den Dampf von wasserfreier Blausäure und Ammoniakgas zusammentreten läßt, oder durch Erhitzen eines innigen Gemenges von gleichen Theilen gut getrockneten Salmiaks und Cyankaliums; statt des Cyankaliums kann hierbei auch die $1\frac{1}{2}$fache Menge scharf getrockneten Ferrocyankaliums dienen. Es verflüchtigt sich schon bei 36° C.; riecht stark nach Blausäure und Ammoniak und ist stark giftig. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Bei der Aufbewahrung zersetzt es sich sowohl in fester als gelöster Form in eine schwarzbraune Masse.

Verbindungen des Ammoniums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

§. 247. Kohlensaures Ammonium. Das Vorkommen und die in der Natur wirkenden Bedingungen der Bildung des kohlensauren Ammoniums, auch die wichtigsten agronomischen Beziehungen desselben sind theils in den allgemeinen Vorbemerkungen zum Ammoniak, theils bei andern Gelegenheiten zur Sprache gekommen, oder finden später ihre weitere Erörterung. Es ist namentlich darauf hinzuweisen, daß in vielen Fällen, wo ohne nähere Bezeichnung von dem Auftreten von Ammoniak als Bestandtheil der Atmosphäre oder deren Niederschläge, als Produkt der Fäulniß organischer Körper, als flüchtige Stickstoffverbindung, deren Bindung nöthig erscheint ꝛc., die Rede ist, nicht sowohl Aetzammoniak, als kohlensaures Ammonium gemeint sei. Bei der großen Mannigfaltigkeit der Verhältnisse, wonach sich Kohlensäure und Ammoniak verbinden

können, ist vor allen Dingen ein näheres Eingehen auf diese Verbindungen nothwendig.

Treten Kohlensäure und Ammoniakgas trocken zusammen, so verbinden sie sich zu gleichen Aequivalenten; die entstehende Verbindung ist carbaminsaures Ammonium und wird in der organischen Chemie näher zu besprechen sein. Hier haben wir näher zu betrachten:

Das neutrale kohlensaure Ammonium, $CO_3\,(NH_4)^2$. Es bildet sich, wenn in eine concentrirte Lösung des käuflichen anderthalbfach kohlensauren Salzes Ammoniakgas geleitet wird; auch erhält man es, wenn man letzteres Salz in verdünnter Ammoniakflüssigkeit in der Wärme löst; es scheidet sich dabei in kleinen Krystallen ab, welche an der Luft sehr bald Ammoniak verlieren und das saure Salz zurücklassen. Die Verbindung ist sehr unbeständig und zersetzt sich schon bei 58° in Ammoniak, Kohlensäure und Wasser.

Anderthalbfach kohlensaures Ammonium (Hirschhornsalz), $CO_3\,(NH_4)^2 + 2\,(CO_3\,HNH_4)$. Bei der trocknen Destillation von Knochen, Hirschhorn, getrocknetem Blut oder andern thierischen Substanzen erhält man einen Theil des gebildeten Salzes sogleich in der Vorlage als feste krystallinische, freilich mit brenzlich-öligen Substanzen verunreinigte Masse. Die verunreinigenden Beimengungen dieses rohen Hirschhornsalzes lassen sich durch wiederholte Sublimation mit Thierkohle fast vollständig entfernen; es ändert sich jedoch dabei die Zusammensetzung des Salzes mehr oder minder, sofern das Produkt ammoniakreicher wird, sich also dem neutralen kohlensauren Ammonium nähert. Das reine käufliche Salz wird gewöhnlich dargestellt durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Theil Salmiak oder schwefelsaurem Ammonium mit 2 Theilen Kreide. — Dem äußern Ansehen nach ist das Salz eine weißlich durchscheinende krystallinische Masse, häufig mit einem weißen pulverförmigen Ueberzug von saurem kohlensaurem Ammonium. Es riecht ammoniakalisch und zersetzt sich an der Luft allmälig unter Verlust von Ammoniak in das saure Salz. Beim Erhitzen zersetzt es sich ebenfalls. 1 Theil des Salzes löst sich bei 13° in 4 Theilen, bei 16,7° in 3,3, bei 49° in 2 Theilen Wasser. Aus der in der Wärme gesättigten Lösung krystallisirt beim Erkalten das saure Salz; letzteres wird aus der gesättigten wässerigen Lösung auch durch Alkohol gefällt. — Aus der vollständigen Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniums beim Erhitzen leitet sich die Anwendung des käuflichen Salzes her, um Gebäcke, wenn der Teig damit angerührt ist, in ähnlicher Weise aufzulockern, wie dies bei den gewöhnlichen Gebäcken durch die Alkoholgährung des Teiges vermittelt wird.

Saures kohlensaures Ammonium, $CO_3\,HNH_4$, ist mehrfach als Naturprodukt, u. a. im Guano beobachtet worden, dessen Gehalt an kohlensaurem Ammonium als hauptsächlich von der zersetzten Harnsäure herrührend anzusehen ist. Wenn das Salz ursprünglich in der Verbindungsform des anderthalbfach kohlensauren Salzes im Guano war, so ist aus den Eigenschaften dieser Verbindung, nämlich dem Verhalten derselben beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefäßen, oder unter

Umständen, welche dieser Bedingung ähnlich sind, leicht begreiflich, daß das abdunstende Gas Aetzammoniak und neutrales Salz, der Rückstand saures Salz enthalten müsse. So fand man unter dem Guano der Chinchainseln an der Peruanischen Küste eine mehrere Zoll dicke Schicht einer krystallinischen Masse, welche hauptsächlich aus diesem Salze bestand. Es scheidet sich ab, wenn die nicht zu concentrirte Lösung des anderthalbfach kohlensauren Salzes mit Kohlensäure gesättigt und dann abgekühlt oder mit Alkohol versetzt wird. Es bildet harte, glänzende rhombische Prismen. Es ist geruchlos, reagirt nicht alkalisch (nur Veilchensaft färbt es grün) und verdunstet an der Luft langsamer als das neutrale Salz; in feuchter Luft ist, da Wasser einen Theil der Kohlensäure frei macht, die Verdunstung stärker, und daher reagirt auch der Dampf alkalisch. 1 Theil des Salzes löst sich bei 12,8° in 6 Theilen Wasser; bei einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser entwickelt sich etwas Kohlensäure, diese Kohlensäureentwickelung ist bei 38,7° lebhaft und die Flüssigkeit entwickelt ammoniakalischen Geruch. In Alkohol ist das Salz unlöslich, aber mit demselben übergossen und der Luft ausgesetzt giebt es Kohlensäure ab.

§. 248. Salpetersaures Ammonium, $NO_3\ NH_4$. Ueber die Bildung und das Vorkommen dieses stickstoffreichen Salzes in der Natur ist sowohl bei der Salpetersäure, wie beim Ammoniak bereits das Nöthige gesagt. Es geht daraus hervor, daß dasselbe einen gewöhnlichen Bestandtheil der uns speciell interessirenden Stoffgemische, in denen die Bedingungen zur Salpeterbildung gegeben sind, ausmacht. Wir erinnern uns ferner daran, daß dasselbe sich bildet, wenn Zink, Eisen, überhaupt Metalle, welche in saurer Lösung Wasser zersetzen, in wässeriger Salpetersäure sich lösen. Das reine Salz wird dargestellt durch Abdampfen der Lösung, welche man durch Neutralisiren von Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium mit reiner wässeriger Salpetersäure erhält. Es krystallisirt in sechsseitigen, gewöhnlich nadelförmig verlängerten, resp. zugespitzten Säulen, oder beim Erkalten aus dem geschmolzenen Zustande als fasrig krystallinische derbe Masse, von 1,707 spec. Gewicht; zerfließt an der Luft; löst sich unter starker Wärmebindung in 0,502 Theilen Wasser von 18°, noch leichter in heißem Wasser; schmeckt scharf, unangenehm bitterlich. Das trockene Salz schmilzt bei einer Temperatur von etwas über 100°; bei allmälig bis auf ungefähr 200° gesteigerter Erhitzung zerfällt es unter Aufschäumen in Stickstoffoxydul und Wasser. Bei zu raschem Erhitzen bilden sich weiße Nebel, und als Zersetzungsprodukte treten neben dem Stickstoffoxydul und Wasser auch Stickstoffoxyd, salpetersaures Ammonium und freies Ammoniak auf. Auf glühende Kohlen gebracht verursacht es Verpuffung. Phosphor, in das geschmolzene Salz gebracht, verbrennt mit glänzendem Lichte; auch manche Metalle werden dadurch mehr oder minder schnell und unter bemerklicher Wärmeentwickelung oxydirt, nicht aber Schwefel.

Salpetrigsaures Ammonium, $NO_2\ NH_4$. Wie schon früher erwähnt, bildet dieses Salz sich bei verschiedenen meteorischen Processen, besonders da, wo Wasser an der Luft verdunstet, es kann also hiernach

als eine der für die Pflanzenernährung wichtigen Stickstoffverbindungen angesehen werden. Das reine Salz erhält man durch vorsichtige Zersetzung einer Lösung von schwefelsaurem Ammonium mit salpetrigsaurem Blei oder von Salmiak mit salpetrigsaurem Silber; die von dem unlöslichen schwefelsauren Blei, resp. Chlorsilber abfiltrirte Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur oder im Vacuum über Kalk eingedampft. Auch ist es in der Lösung enthalten, welche man durch Hineinleiten eines Gemisches von Stickoxyd mit atmosphärischer Luft in wässeriges Ammoniak bekommt. Das trockne Salz ist eine undeutlich krystallinische durchscheinende Masse. Beim Erhitzen sowie beim Kochen seiner wässerigen Lösung zerfällt es in Stickstoff und Wasser [$NO_2\ NH_4 = 2\ N + 2\ (H_2O)$]. Der Temperaturgrad, wobei die Zersetzung der wässerigen Lösung beginnt, und die Schnelligkeit, womit sie verläuft, sind wesentlich von dem Concentrationsgrade abhängig: in concentrirter Lösung beginnt sie schon mit 50°, in verdünnter Lösung bedarf es stärkeren Erhitzens und bei großer Verdünnung scheint sie gar nicht vor sich zu gehen. Die leichte Zersetzbarkeit dieses Salzes scheint mit den Bedingungen seines Entstehens bei Verbrennungsprocessen in atmosphärischer Luft im Widerspruch zu stehen, und es bedürfen daher die diesen Vorgang begleitenden Umstände noch einer näheren Aufklärung.

§. 249. Schwefelsaures Ammonium, $SO_4\ (NH_4)^2$. Bedingungen zur Bildung dieses Salzes in der Natur sind nicht selten. In vulkanischen Gegenden kommt es mit Eisenoxyd und Salmiak gemengt als Mineral vor, nach seinem Entdecker Mascagnin genannt. Auch an manchen andern Orten tritt es als Boden- oder Gesteins-Efflorescenz auf. Mit schwefelsaurem Aluminium zu Ammoniakalaun verbunden, hat man es neben Kalialaun oder auch ohne diesen in Alaunschiefern und Braunkohlen gefunden. In Modererdgemischen treten die Bedingungen seiner Bildung, durch Zersetzung von stickstoffhaltigen organischen Substanzen in Wechselwirkung mit Gyps, Eisenvitriol 2c. nicht selten auf; ebenso in Ackererden und überhaupt allenthalben, wo letztgenannte mit entstehendem oder bereits gebildetem kohlensaurem Ammoniak zusammenkommen. Wenn es meistens schwer hält, das schwefelsaure Ammonium in dem Wasserauszuge von Ackererden, in welchen unzweifelhaft Bedingungen seiner Bildung obwalteten, direct nachzuweisen, so erklärt sich dies aus den Beziehungen des Ammoniaks zu den Absorptionsverhältnissen des Bodens, durch welche das Salz entweder unmittelbar gebunden oder in der Art wieder zersetzt wird, daß das Ammoniak in den durch die Absorption gebundenen Zustand übergeht, die Schwefelsäure aber an kohlensaures Calcium oder andere Basen abgegeben wird. Auf die Art und Weise, wie Gyps und Eisenvitriol sich mit kohlensaurem Ammonium umsetzen, werden wir später zurückkommen müssen.

Die Darstellung des Salzes im Großen, um es entweder zur Salmiakfabrikation zu verwenden oder es als Düngungsmittel theils unmittelbar, theils mit andern Düngmaterialien gemischt in den Handel zu bringen, knüpft sich an die Gewinnung von kohlensaurem Ammonium aus thierischen Stoffen oder aus dem Ammoniakwasser der Steinkohlen-

gasanstalten. Aus dem rohen kohlensauren Ammonium gewinnt man das schwefelsaure Salz durch Neutralisation mittelst Schwefelsäure, aus dem Gaswasser, indem man das aus diesem durch Kalkwasser ausgetriebene Ammoniak in Schwefelsäure leitet. Bei dem ungereinigten schwefelsauren Ammonium, welches als Düngstoff dienen soll und meistens schon durch Färbung und Geruch verunreinigende Beimengungen aus den Rohmaterialien verräth, bemißt sich der Werth aus dem wirklichen Ammoniak-, resp. Stickstoffgehalte; während derselbe sich bei dem reinen Salze zu 25,755, resp. 21,21 Procent berechnet, enthält das rohe Salz in der Regel kaum 22 Procent Ammoniak, was etwas mehr als 18 Procent Stickstoff entspricht. Hiernach bemißt sich zugleich der Preis, den der Landwirth nach Maßgabe des für die örtlichen Verhältnisse sich berechnenden Geldwerthes anderweitiger leicht löslicher Stickstoffverbindungen und unter gleichzeitiger richtiger Schätzung aller Nebenbestandtheile des Düngmittels dafür bezahlen kann. Nur ausnahmsweise noch, nämlich in den besonderen Fällen, wo es hinreichend angezeigt ist, daß es dem Boden zur Erzielung einer bestimmten Leistungsfähigkeit wesentlich nur an löslichen Stickstoffverbindungen fehlt, wird man schwefelsaures Ammonium bei entsprechendem Preise als alleiniges Düngmittel anwenden; in der Regel wird es am zweckmäßigsten sein, anderen Düngstoffen den für den bestimmten Düngungszweck fehlenden oder mangelnden Stickstoffgehalt durch dasjenige stickstoffreiche Material, bei welchem sich unter den gegebenen Umständen der Stickstoff am wohlfeilsten berechnet, zu ergänzen, und unter diesen Umständen wird schwefelsaures Ammonium immer mit in erster Linie in Frage kommen. Das schwefelsaure Ammonium ist im reinen Zustande ein farbloses krystallinisches, in der Krystallform mit dem schwefelsauren Kalium übereinstimmendes, von diesem aber sich äußerlich schon dadurch unterscheidendes Salz, daß es an der Luft etwas feucht wird. Es schmeckt scharf bitterlich, löst sich in 2 Theilen kaltem, 1 Theil kochendem Wasser. Mit andern Ammoniumsalzen hat es gemein, daß es beim Verdunsten der wässerigen Lösung Ammoniak verliert und sauer wird. Beim Erhitzen verknistert es zuerst, schmilzt, wenn die Temperatur auf 140° gestiegen ist, und fängt bei 280° an sich zu zersetzen, wobei es Ammoniak, Wasser und Stickstoff entwickelt und bei fortgesetztem Erhitzen unter Sublimation von schwefligsaurem Ammonium sich verflüchtigt. In Berührung mit Glas oder andern Silicaten erhitzt, wirkt es auf diese stark zersetzend. — Außer diesem Salze existirt noch ein saures schwefelsaures Ammonium, $SO_4\ HNH_4$, welches sich aus einer Lösung des neutralen Salzes in Schwefelsäure abscheidet.

§. 250. Phosphorsaures Ammonium. Nur die Ammoniumsalze der gewöhnlichen Phosphorsäure haben für uns Interesse, und auch diese weniger an und für sich, als durch die im Harn, im Guano &c. vorkommenden Doppelverbindungen mit Natrium und Magnesium. Neutralisirt man wässerige Phosphorsäure mit Ammoniak und dampft die Lösung unter Ersatz des sich verflüchtigenden Ammoniaks ein, so daß sie eher alkalisch als sauer wird, so scheiden sich beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung große farblose monokline Krystalle des

einfach-sauren Salzes, $PO_4\,H\,(NH_4)_2$, ab, welche kühlend und etwas stechend salzig schmecken und an der Luft allmälig Ammoniak abdunsten. Das Salz löst sich in 4 Theilen kaltem, leichter in heißem Wasser, nicht in Alkohol. Beim Erhitzen zerfließt es zuerst, wird dann unter Entweichung von Wasser und Ammoniak trocken, giebt bei stärkerem Erhitzen nach und nach alles Ammoniak ab, zuletzt bleibt glasige Phosphorsäure. — Das neutrale phosphorsaure Ammonium, $PO_4\,(NH_4)_3 + 3\,H_2\,O$, bildet sich, wenn die Lösung des einfach-sauren Salzes mit Ammoniak versetzt wird. Es ist zuweilen im Guano enthalten. — Versetzt man wässeriges Ammoniak bis zu stark saurer Reaction mit wässeriger Phosphorsäure, so krystallisirt aus der abgedampften Flüssigkeit das zweifach-saure phosphorsaure Ammonium, $PO_4\,H_2(NH_4)$. Die beiden zuletzt genannten Salze hinterlassen ebenso wie das erste beim Glühen reine Metaphosphorsäure.

Phosphorsaures Natrium-Ammonium (Phosphorsalz), $PO_4\,H\,Na\,(NH_4) + 4\,H_2\,O$. Der ältere Name, sal urinae nativum, deutet auf das Vorkommen im Urin (im menschlichen und dem der Fleischfresser). Indessen ist das Salz keineswegs ein ursprünglicher Bestandtheil des Urins, sondern bildet sich erst bei der Fäulniß oder krystallisirt vielmehr beim Abdampfen gefaulten Urins, in welchem also der Harnstoff bereits zu kohlensaurem Ammonium geworden ist, heraus. Als Naturprodukt hat man es im afrikanischen Guano gefunden und als Mineralspecies Stercorit genannt. Wenn man auch das aus Urin krystallisirte Salz durch Umkrystallisiren reinigen kann, so stellt man das Salz doch, wenn es rein sein, u. a. als Reagens für Löthrohrversuche dienen soll, zweckmäßiger aus gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium und phosphorsaurem Ammonium dar, indem man die heiß bereiteten concentrirten Lösungen von 5 Theilen des ersteren und 2 Theilen des anderen mischt und zur Krystallisation hinstellt.

Es krystallisirt in großen farblosen Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems, schmeckt salzig und etwas ammoniakalisch; löst sich leicht in Wasser. An der Luft verwittert es oberflächlich unter Verlust von etwas Ammoniak. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst in seinem Krystallwasser, giebt bei weiterem Erhitzen alles Ammoniak und Krystallwasser ab und wird darauf bei hinreichend gesteigerter Temperatur zu metaphosphorsaurem Natrium, welches zu einem klaren Glase schmilzt und durch seine Eigenschaft, mit vielen Metalloxyden zu klaren Gläsern zusammenzuschmelzen, die Anwendung des Phosphorsalzes zu Löthrohrversuchen bedingt. Seine sonstige Anwendung betreffend ist noch zu erwähnen, daß es zu den Salzen gehört, welche, indem man Zeuge mit der wässerigen Lösung tränkt, diese davor bewahren, leicht entflammt werden zu können, indem das beim Erhitzen leicht schmelzende Salz die Zeugfasern einhüllt und daher nur eine Verkohlung gestattet. Zu bedenken ist, daß, wenn zu diesem Zwecke Phosphorsalz dient, die Zeuge nach der Tränkung nicht geplättet werden dürfen, da mit eintretendem Ammoniakverluste das Salz durch die freiwerdende Phosphorsäure nachtheilig auf die Zeugfasern wirkt. Von allen zu denselben Zwecken

empfohlenen Salzen hat sich bis jetzt das wolframsaure Natrium am besten bewährt.

Die Metalle der alkalischen Erden.

§. 251. In diese Gruppe gehören die zweiwerthigen Metalle Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, deren Oxyde als alkalische Erden bezeichnet werden. Mit den Alkalien haben die alkalischen Erden außer den physikalischen Charakteren, welche den gemeinschaftlichen Unterschied gegen die Oxyde der Schwermetalle ausmachen, mehrere der hervortretendsten Eigenschaften gemein, sie unterscheiden sich von diesen aber außer durch die Zweiwerthigkeit besonders durch die Schwerlöslichkeit ihrer Hydroxydverbindungen sowie der kohlensauren und der nicht sauren phosphorsauren Salze. Mit dem Unterschiede in dem Löslichkeitsverhalten stehen auch diejenigen chemischen Verschiedenheiten im Zusammenhange, wodurch die Alkalinatur, z. B. im Verhalten gegen organische Stoffe, bei den alkalischen Erden mehr oder minder stark hervortritt, wenn diese auch mit den Alkalien an Affinität zu den Säuren wetteifern. Auch in dem Verhalten bei höheren Temperaturgraden, in der Eigenschaft der Silicate und in manchen andern Beziehungen documentirt sich an ihnen der chemisch-physikalische Begriff des Erdigen theils gemeinsam mit demjenigen des Alkalischen, theils im Gegensatze zu diesem. Gleichwie unter den Alkalimetallen das Kalium und Natrium in dem ausgedehnten Vorkommen ihrer Verbindungen und deren Bedeutung für den Haushalt der Natur die übrigen weit überwiegen, so ragen nach jenen Beziehungen das Calcium und Magnesium vor dem Baryum und Strontium in hohem Grade hervor. Es gilt dies ins Besondere auch von der Bedeutung für das organische Leben, welchem die Calcium- und Magnesiumverbindungen direct und indirect vielseitig dienstbar und geradezu unentbehrlich sind.

Baryum.

Zeichen: Ba, Atomgewicht = 137.

§. 252. Nachdem Scheele 1774 den Baryt als besondere Erde entdeckt, auch verschiedene Salze desselben untersucht und gleich darauf sein Landsmann Gahn den seit Anfang des 17. Jahrhunderts als Material zur Darstellung des Bologneser Leuchtsteins (Schwefelbaryum) bekannt gewesenen Schwerspath als das schwefelsaure Salz jener Erde erkannt hatte, wurde sie wegen ihres im Vergleich zu anderen Erden großen spec. Gewichts von Bergmann terra ponderosa benannt, wofür später die von dem griechischen Worte βαρύς, schwer, entnommene noch übliche Bezeichnung allgemeinen Eingang fand. Daß der Baryt ein Metalloxyd sei, folgerte Lavoisier schon 1785 aus der Aehnlichkeit seines Ver-

haltens in der Hitze mit den Metalloxyden; diese Ansicht fand jedoch erst nach der Entdeckung der Alkalimetalle ihre Begründung.

Das Baryum kommt hauptsächlich als schwefelsaures und kohlensaures Salz, ferner in einzelnen minder häufigen Mineralien, so namentlich im Barytocalcit (kohlensaures Calcium und kohlensaures Baryum), Kreuzstein oder Harmotom (Silicat von Baryt, Kali und Thonerde), Brewsterit (Silicat von Baryt, Strontian und Thonerde), Philomelan (mangansaurem Baryum), vor, außerdem gehören aber kleinere Mengen von theils schwefelsaurem, theils kohlensaurem Baryum zu den in verschiedenen Gebirgsarten weit und vielleicht ganz allgemein verbreiteten Gemengtheilen: in mehreren Feldspathen fand A. Mitscherlich 0,79 bis 2,33 Procent Baryt; ebenso konnten kleinere Mengen in einzelnen Graniten nachgewiesen werden. Besonders häufig begleitet er solche Fossilien, welche auf nassem Wege gebildet sind, z. B. Brauneisenstein, Raseneisenstein, Kalkspathe. In versteinerten Conchylien und Hölzern ist nicht selten Baryt gefunden; es deutet dies darauf hin, daß natürliche Wässer an vielen Orten Gelegenheit haben, Baryumsalze aufzunehmen. Das Vorkommen derselben in Sool- und anderen Mineralwässern, in denen man wegen des gleichzeitigen Vorkommens von Schwefelsäure und wegen der Unlöslichkeit ihres Baryumsalzes die Gegenwart von Baryt nicht erwarten konnte, ist jetzt, nachdem man erst näher darauf aufmerksam geworden ist, vielfach bestätigt worden; die Menge desselben wechselt jedoch in einer und derselben Quelle nach verschiedenen Jahrgängen und Jahreszeiten von kaum nachweisbaren Spuren bis zu 0,0025 Procent. Auch im Meerwasser hat Forchhammer sehr kleine Mengen von Baryt gefunden, leichter nachweisbare Mengen in organischen Meeresgebilden. Daß auch der gewöhnliche Boden zuweilen barythaltig sei, geht aus dem mehrfach constatirten Vorkommen minimaler Barytmengen in den Pflanzen hervor: schon Scheele hatte 1788 in der Asche von Bäumen und Sträuchern Baryt gefunden; aus neuerer Zeit liegen mehrfache ähnliche Beobachtungen vor; wir dürfen aber die Anwesenheit von Baryt nicht als nothwendig für die Ernährung der Pflanzen halten.

Zur Darstellung des Baryummetalles verfährt man nach Crookes folgendermaßen: zu einer gesättigten Lösung von Chlorbaryum bringt man Natriumamalgam, erhitzt auf 93°, gießt von dem gebildeten Baryumamalgam die überstehende Flüssigkeit ab, kocht das Amalgam mit einer neuen Chlorbaryumlösung, befreit es durch Kneten unter Wasser von den beigemengten Salzen, preßt darauf mittelst eines Tuches das überschüssige Quecksilber ab. Das so erhaltene Baryumamalgam ist eine feste krystallinische Masse, welche an der Luft anläuft; sie wird in das zugeschmolzene Ende eines Rohres von schwer schmelzbarem Glase gebracht, welches über jenem Ende retortenartig gebogen ist, etwas Steinöl darauf gegossen, dieses abdestillirt und darauf unter Abschluß der Luft die Erhitzung des Amalgams bis zum Austreiben des Quecksilbers, wozu zuletzt Rothglühhitze gehört, gesteigert; nachdem das Rohr mit Verhütung des Eindringens von Luft erkaltet ist, läßt man zu dem zurückgebliebenen Baryum Steinöl treten und bewahrt es darunter auf. Das Baryum

ist ein hellgelbes Metall und sehr geneigt, sich an der Luft zu oxydiren; es schmilzt unter der Glühhitze; verflüchtigt sich nicht beim Glühen; in eine Weingeistflamme gebracht verbrennt es mit rothgrüner Flamme.

§. 253. Wir kennen 2 Oxyde des Baryums, das normale Ba O und das Superoxyd $Ba\,O_2$.

Das Baryumoxyd (Baryt), Ba O, wird am besten aus salpetersaurem Baryum dargestellt, indem man dieses in einer den Zutritt atmosphärischer Feuchtigkeit und Kohlensäure abhaltenden Porzellanretorte erst gelinde erhitzt und zuletzt kurze Zeit heftig glüht. Kohlensaures Baryum erfordert, um die Kohlensäure zu verlieren, entweder Mitwirkung von Kohle, welche, weil sie bei hoher Temperatur zersetzend darauf wirkt, die Abscheidung unterstützt, oder die stärkste Gebläsefeuerhitze, welcher man einen mit kohlensaurem Baryum gefüllten Platintiegel aussetzt. Das Baryumoxyd ist eine weiße oder gewöhnlich grauweiße, zerreibliche, in der Hitze des Knallgasgebläses schmelzende Masse von ungefähr 4,7 spec. Gewicht.

Baryumhydroxyd (Barythydrat, Aetzbaryt), $Ba\,(OH)_2$. Baryumoxyd zerfällt mit Wasser angefeuchtet zu Barythydrat; die diesen Vorgang begleitende Temperaturerhöhung ist so bedeutend, daß die Hitze sich bis zum Schmelzen des gebildeten Hydroxyds steigern kann. Die Darstellung des Barythydrats geschieht durch Eindampfen der wässerigen Lösung und Erhitzung des Abdampfungsrückstandes; die wässerige Lösung verschafft man sich, indem man zunächst durch heftiges Glühen eines Gemenges von 4 Theilen fein pulverisirtem Schwerspath mit 1 Theil Kohle Schwefelbaryum darstellt, dieses in Wasser löst, mit 7 Theilen Kupferoxyd so lange kocht, bis eine vollständige Umsetzung zu gelöstem Barythydrat und Schwefelkupfer stattgefunden hat; das Filtrat hinreichend eingedampft, giebt beim Erkalten farblose Krystalle einer wasserhaltigen Verbindung von der Zusammensetzung $Ba\,(OH)_2 + 8\,H_2\,O$. Diese Barytkrystalle werden an der Luft alsbald weißlich, in Folge der Abdunstung von etwas Krystallwasser und Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft; bei 100° schmelzen sie und verlieren bei Rothglühhitze alles Krystallwasser, wobei sie zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Das Barythydrat löst sich in 20 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, bei 100° in 3 Theilen. Die wässerige Lösung, Barytwasser, ist farblos und überzieht sich an der Luft sehr bald mit einem Häutchen von kohlensaurem Baryum. Für den analytischen Chemiker ist das Barythydrat ein zu mancherlei Verwendungen nutzbares Hülfsmittel, und besonders macht es sich auch bei agriculturchemischen Untersuchungen mehrfach nützlich.

Nach seinem Verhalten zu Säuren gehört der Baryt zu den stärksten Basen. Unter den alkalischen Erden zeigt er, schon vermöge seiner relativen Leichtlöslichkeit, am hervorragendsten die alkalischen Eigenschaften in der weiteren Bedeutung des Wortes, u. a. auch im Verhalten zu Kieselerde und zu Silicaten bei der Schmelztemperatur des Barythydrats, durch letzteres Verhalten gewährt er ein Mittel, Silicate aufzuschließen,

d. h. in durch wässerige Säuren leicht zersetzbare Verbindungen überzuführen.

Baryumsuperoxyd, $Ba\,O_2$, entsteht durch Hinüberleiten von trockner Luft oder trocknem Sauerstoff über schwach glühenden Baryt. Um es ganz rein zu erhalten, wird die noch mit Baryt gemengte Masse mit Wasser angerieben, allmälig mit Salzsäure übersättigt und die Chlorbaryum und Wasserstoffsuperoxyd enthaltende Lösung nach dem Filtriren mit überschüssigem Barytwasser versetzt. Dabei scheidet sich Baryumsuperoxydhydrat, $Ba\,O_2 + 6\,H_2\,O$, in glänzenden Blättchen ab, welches beim Trocknen im Vacuum alles Wasser verliert. Das Baryumsuperoxyd ist besonders beachtenswerth als Material zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds. In starker Glühhitze verliert es Sauerstoff und wird zu Baryumoxyd. Ebenso zersetzt es sich mit Wasser erhitzt in freiwerdenden Sauerstoff und gelöst bleibendes Baryumhydroxyd.

§. 254. Chlorbaryum, $Ba\,Cl_2 + 2\,H_2\,O$. Die Darstellung einer Lösung des Chlorbaryums geschieht entweder durch Zersetzung von Schwefelbaryum, welches auf die bereits oben beim Baryt angeführte Weise bereitet wird, mit wässeriger Salzsäure, oder durch Digeriren von wässeriger Salzsäure mit überschüssigem Witherit (natürlichem kohlensaurem Baryum); oder man glüht ein inniges Gemenge von 4 Theilen feingepulvertem Schwerspath, 2 Th. Chlorcalcium und 1 Th. Kienruß so lange in einem Tiegel, als sich aus der dünnflüssigen Masse Flämmchen von Kohlenoxyd entwickeln, pulvert den mit einem eisernen Löffel ausgeschöpften Tiegelinhalt nach dem Erkalten, kocht ihn mit 10 Theilen Wasser aus und filtrirt. Die wässerige Lösung eingekocht und zum Krystallisiren abgekühlt giebt Krystalle des wasserhaltigen Salzes, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Sie verlieren beim Glühen das Wasser und es bleibt wasserfreies Chlorbaryum, $Ba\,Cl_2$, zurück, eine weiße, in starker Rothglühhitze schmelzende, aus dem geschmolzenen Zustande erstarrt durchscheinende Masse von 3,8 spec. Gewicht, welche schon aus der Luft in einigen Tagen Wasser aufnimmt, mit Wasser übergossen, dieses unter Wärmeentwickelung bindet. Die Krystalle sind farblose luftbeständige Tafeln, die sich in 2 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in $1\,^1/_3$ Theil von 100^0 lösen und einen unangenehmen bittern salzigen Geschmack haben. In concentrirter wässeriger Salzsäure ist das Salz fast gar nicht löslich, ebenso bei gewöhnlicher Temperatur in absolutem Alkohol, letzterer löst in der Wärme $^1/_{400}$.

Schwefelbaryum, $Ba\,S$. Schwefelsaures Baryum läßt sich durch Wasserstoffgas, welches man durch ein mit dem Pulver gefülltes glühendes Rohr leitet, ziemlich leicht reduciren; statt des Wasserstoffes kann auch Leuchtgas dienen; um das gebildete Schwefelbaryum im aufgelockerten Zustande zu erhalten, mengt man den zu zersetzenden Schwerspath vor dem Einbringen in das Rohr mit Kohle, und erhält auf diese Weise ein Produkt, welches durch Ausziehen mit Wasser eine zu weiteren Verwendungen brauchbare Schwefelbaryumlösung giebt. Das gewöhnliche Verfahren der Darstellung von Schwefelbaryum beruht auf dem starken und mehrere Stunden lang andauernden Glühen eines innigen Gemenges

von 4 Theilen feinzertheiltem schwefelsaurem Baryum mit 1 Th. Kohle; ein Zusatz von Harz, Oel, Mehl u. dgl. fördert den Proceß durch Zusammenkleben der Theile. Der chemische Vorgang ist einfach der, daß die Kohle sich mit sämmtlichem Sauerstoff des schwefelsauren Baryums zu Kohlenoxyd verbindet: $SO_4\ Ba + 4\ C = Ba\ S + 4\ CO$; neben dem Schwefelbaryum findet sich aber in dem Produkt immer ein kleiner Theil Mehrfach-Schwefelbaryum und Baryt. Das reine Schwefelbaryum bildet eine weiße Masse, welche sich an der Luft durch Aufnahme von Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Der durch Glühen von wasserfreiem schwefelsaurem Baryum mit wenig Kohle oder organischer Substanz dargestellte Bologneser Leuchtstein (zu Anfang des 17. Jahrhunderts in Bologna entdeckt) ist ein Gemenge von Schwefelbaryum und unzersetztem schwefelsaurem Baryum. — Beim Lösen von Schwefelbaryum in Wasser entsteht neben Baryumhydroxyd das nach der Formel $Ba\ (SH)_2$ zusammengesetzte Baryumhydrosulfid. Rein erhält man letzteres durch Sättigen von Barytwasser mit Schwefelwasserstoff; es bildet weiße und durchsichtige säulenförmige Krystalle, die sich in Wasser leicht lösen.

Wird Schwefelbaryum mit Schwefel geschmolzen oder wird in einer heißen Lösung von Baryumhydrosulfid Schwefel gelöst, so bilden sich verschiedene Polysulfide des Baryums, von denen mehrere krystallisirt erhalten werden können.

§. 255. Kohlensaures Baryum, $CO_3\ Ba$, kommt in der Natur vor als Witherit. Dieses 1783 von Withering entdeckte und nach ihm benannte Mineral findet sich in der Steinkohlenformation, im Grauwackeschiefer und Bergkalk verschiedener Gegenden Englands, im Granit, auf Erzgängen des Thonschiefers, im Feldsteinporphyr, neben Brauneisenstein oder Bleiglanz in Kalkgebirgen verschiedener Länder. Die Krystallform des Minerals ist ein wenig stumpfes Rhomboëder; das spec. Gewicht = 4,3. Dieselbe Verbindung bildet sich aus Aetzbaryt oder dessen wässeriger Lösung in Berührung mit Kohlensäure, also auch an der atmosphärischen Luft durch deren Kohlensäuregehalt. Bei gewissen quantitativen Untersuchungen von Gasgemengen geschieht die Bestimmung der Kohlensäure zweckmäßig durch titrirtes Barytwasser, mit welchem man die Luft in gehörig innige Berührung bringt und in welchem nachher der Barytgehalt wieder ermittelt wird. Die künstliche Darstellung dieses Salzes, wenn es als reines Präparat dienen soll, geschieht durch Fällung wässerigen Chlorbaryums oder salpetersauren Baryums mit kohlensaurem Ammonium und Auswaschen des Niederschlages; fällt man eine solche Lösung mit kohlensaurem Natrium, oder leitet man Kohlensäure durch ein Gemisch der Lösung mit Aetznatron, so wird der Niederschlag selbst bei starkem Auswaschen natronhaltig. Das durch Fällung erhaltene kohlensaure Baryum ist ein trocknes weißes Pulver, zuerst amorph, verwandelt sich aber nach einiger Zeit in mikroskopische Krystalle und wird dadurch schwer löslich. Aus letzterem Umstande und aus der Abhängigkeit des Löslichkeitsgrades von Salzen oder andern Stoffen, welche sich daneben in der Flüssigkeit gelöst befinden, erklären sich die abweichenden

Angaben verschiedener Chemiker über die Löslichkeit des kohlensauren Baryums; nach Fresenius erfordert 1 Th. des Salzes 14137 kochendes und 15421 kaltes Wasser zur Lösung, nach Bineau dagegen 25000 Theile. Durch Gegenwart von kohlensaurem Ammonium wird die Löslichkeit noch fast um das Zehnfache vermindert; durch Salmiak und salpetersaures Ammonium dagegen wird sie bedeutend vermehrt; von Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, sind nur ungefähr 600 bis 800 Theile zur Auflösung erforderlich. Trotz der Schwerlöslichkeit ertheilt doch das kohlensaure Baryum dem Wasser eine schwach alkalische Reaction; dieselbe zeigt sich noch deutlicher, wenn man mit Wasser befeuchtetes kohlensaures Baryum auf geröthetes Lackmuspapier legt. In der Hitze des stärksten Gebläsefeuers sintert das kohlensaure Baryum unter Kohlensäureverlust zu einer halbgeschmolzenen Masse zusammen; bei gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdämpfen giebt es die Kohlensäure leichter als ohne deren Mitwirkung ab, verlangt aber zu dieser Zersetzung unter allen Umständen stärkere und anhaltendere Erhitzung als kohlensaures Calcium.

Das kohlensaure Baryum ist ebenso wie alle löslichen oder im Magen löslich werdenden Baryumsalze ein starkes, dabei geschmackloses Gift und wird daher häufig zu Rattengift benutzt; wird es für diese Verwendung als ein, im Gegensatz zu arseniger Säure, dem Menschen unschädlicher Stoff empfohlen, so ist dies ein grober Irrthum: es ist für den Menschen gleichfalls ein Gift und muß daher bei seiner Handhabung die größte Vorsicht beobachtet werden.

Schwefelsaures Baryum, $SO_4 Ba$, heißt als Mineral Schwerspath. Das Vorkommen dieses theils in deutlichen Krystallen, theils stachlich, fasrig, körnig, derb oder in erdiger Varietät auftretenden Minerals ist ein nicht seltenes und dehnt sich auf verschiedene Gebirgsformationen aus; u. a. kommt es in mehrere Fuß breiten und sich weit erstreckenden Gängen am Harz vor, und wird dort bergmännisch gewonnen. Die Krystalle gehören dem zwei- und zweigliedrigen Systeme an; spec. Gewicht = 4,45; im reinsten Zustande ist der Schwerspath farblos; die nicht seltene grauweiße oder sonstige Färbung rührt von verunreinigenden Beimengungen her; er läßt sich leicht zerstoßen und zum feinsten Pulver zerreiben; durch Bestrahlung und Erwärmung bekommen die Krystalle die Eigenschaft, einige Zeit im Dunkeln zu leuchten. In starker Glühhitze schmilzt er und erstarrt beim Erkalten zu einem weißen Email. Das aus wässeriger Lösung gefällte schwefelsaure Baryum ist ein aus feinen Partikelchen bestehender weißer Niederschlag, nach dem Trocknen ein schweres weißes Pulver. Zu den vorzüglichsten Eigenschaften des schwefelsauren Baryums gehört sein außerordentlich hoher Grad von Schwerlöslichkeit in Wasser und wässerigen Säuren; hierdurch sind lösliche Baryumsalze ein dem Experimentator und Analytiker unentbehrliches Hülfsmittel geworden, um Schwefelsäure allenthalben in Lösungen zu erkennen, sie, wo sie aus andern Verbindungen abgeschieden werden soll, herauszufällen und quantitativ zu bestimmen. Umgekehrt dient Schwefelsäure als Mittel, Baryt bei qualitativen und quantitativen Untersuchungen zu fällen oder aus Lösungen zu entfernen. Es ist dabei

zu beachten, daß das schwefelsaure Baryum bei seiner Fällung andere in der Lösung enthaltene Stoffe mit niederreißt; dies hat man namentlich, im Gegensatz zum Chlorbaryum, bei Anwendung salpetersauren Baryums beobachtet, weshalb man ersteres Salz da, wo Chlorverbindungen nicht ausgeschlossen sein sollen, zur Fällung von Schwefelsäure immer dem salpetersauren Baryum vorzieht; auch ist bei quantitativer Bestimmung stets ein sehr sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages erforderlich. Nach Fresenius erfordert 1 Th. schwefelsauren Baryums sowohl von kaltem als heißem Wasser 141000 Th. zur Lösung. Wenn gewöhnlich von seiner Unlöslichkeit in wässerigen Säuren die Rede ist, so ist das Wort noch weniger als in Bezug auf sein Verhalten zu reinem Wasser im strengen Sinne zu nehmen, vielmehr zeigt sich, daß das Salz selbst in verdünnten wässerigen Säuren bemerklich löslicher ist als in reinem Wasser, ebenso erhöhen auch manche andere Salze seine Löslichkeit, besonders Chlormagnesium; Salmiak und salpetersaures Ammonium erhöhen sie nicht. Nach den Versuchen von F. Hoppe erklärt sich die giftige Wirkung löslicher Baryumsalze daraus, daß sich in den Blutcapillaren schwefelsaures Baryum bildet, welches, indem es die Lungencapillaren verstopft, eine wesentliche Bedingung der Erhaltung des Lebens aufhebt. Durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt sich das schwefelsaure Baryum in schwefelsaures Alkali und kohlensaures Baryum; weit unvollständiger geschieht diese Zersetzung beim Kochen mit der wässerigen Lösung des kohlensauren Alkalis; in der Kälte ist der Erfolg sogar ein umgekehrter. Ebenso zersetzt es sich mit Chlorcalcium geschmolzen zu Chlorbaryum und schwefelsaurem Calcium, während in wässeriger Lösung letztere Salze sich zu Chlorcalcium und schwefelsaurem Baryum umsetzen. — Die vorzüglichste technische Verwendung sowohl des gemahlenen Schwerspaths, als des auf nassem Wege gefällten schwefelsauren Baryums ist diejenige als weiße Malerfarbe, meistens gemengt mit Bleiweiß, welchem es als Deckfarbe weit nachsteht, es hat aber den Vorzug, nicht wie jenes von schwefelwasserstoffhaltiger Luft afficirt zu werden und dadurch die weiße Färbung zu verlieren.

Strontium.

Zeichen: Sr, Atomgewicht = 87,5.

§. 256. Der Name Strontianerde ist entlehnt von dem Orte Strontian in Schottland, wo man bald nach der Entdeckung des Witherits ein diesem ähnliches und zuerst damit verwechseltes Mineral fand. Ueber das Vorkommen von Strontiumverbindungen in der Natur ist im Allgemeinen dasselbe wie über den Baryt auszusagen. Die hauptsächlichsten Strontianmineralien sind der Coelestin (schwefelsaures Strontium) und Strontianit (kohlensaures Strontium), welche beide Verbindungen auch sehr vielfach im Gemenge mit andern Mineralsubstanzen, erstere namentlich in Sool- und andern Mineralwässern auftreten.

Das metallische Strontium wird entweder auf dieselbe Weise

dargestellt wie das Baryum oder durch Zersetzung von geschmolzenem Chlorstrontium durch den elektrischen Strom. So dargestellt ist es ein messinggelbes Metall von 2,504 bis 2,58 spec. Gewicht; es schmilzt in der Rothglühhitze, verbindet sich beim Erhitzen mit Sauerstoff, Chlor, Schwefel unter glänzender Lichterscheinung; mit Wasser in Berührung oxydirt es sich unter Wasserstoffentwickelung schnell zu Strontiumhydroxyd.

Strontiumoxyd (Strontian) Sr O. Es läßt sich entweder nach demselben Princip wie Baryumoxyd darstellen, oder durch heftiges Glühen von kohlensaurem Strontium, auch aus Strontiumhydroxyd, welches sich in dieser Beziehung vom Barythydrat unterscheidet, während sonst die Eigenschaften des Strontians sowie fast aller Strontiumsalze in vielfacher Beziehung an die entsprechenden Baryumverbindungen erinnern. Ausgezeichnet an den Strontiumverbindungen ist die rothe Färbung, welche sie der Flamme geben, sofern die Bedingungen derartig sind, daß sie sich darin verflüchtigen können, dem entsprechend treten auch in der rothen Region des Spectrums einer durch Strontian gefärbten Flamme eine Anzahl scharf markirter Linien hervor; salpetersaures Strontium ist ein Hauptgemengtheil der gewöhnlichen (bengalischen) Rothfeuermischungen. Die löslichen Strontiumverbindungen sind nicht giftig. Schwefelsaures Strontium löst sich in 6895 Theilen kaltem und 9638 Theilen heißem Wasser, noch schwerer in schwefelsäurehaltigem Wasser, dagegen bedeutend leichter in wässeriger Salzsäure und Salpetersäure, ebenso in Kochsalzlösung, wobei eine partielle Zersetzung mit dem Chlornatrium zu Chlorstrontium und schwefelsaurem Natrium anzunehmen ist. Kohlensaures Strontium ist in heißem Wasser viel löslicher als in kaltem: von letzterem verlangt es über 18000, von kochendem nur 1530 Theile; Ammonsalze sowie Kohlensäure vermehren die Löslichkeit.

Calcium.

Zeichen: Ca, Atomgewicht = 40.

§. 257. Die Kenntniß des Kalkes, wenigstens die Kunst des Kalkbrennens und die Benutzung des Kalkmörtels als Baumaterial finden wir schon bei den ältesten Culturvölkern und dürfen diese Kenntniß in gewisse Beziehung zu den Bedingungen der Entwickelung eines höheren Culturlebens bringen. Kalk und Kieselerde waren es besonders, an die sich der Begriff des „Erdigen“ knüpfte; als beide schon als wesentlich verschieden von einander erkannt waren, hielt man doch noch bis in die Mitte des 18. Jahrhunderts die verschiedenen basischen Erden für Modificationen des Kalkes, und erst 1754 wurde die Alaunerde als von Kalk verschieden anerkannt, worauf denn auch bald die Entdeckung der Magnesia und der andern Erden folgte.

Calciumverbindungen gehören zu den am weitesten verbreiteten und am reichsten vertretenen Bestandtheilen der festen Erdrinde, des Meeres, überhaupt der natürlichen Gewässer und der organischen Naturreiche.

Gebirgsmassen, welche sich durch große Länder erstrecken, bestehen aus kohlensaurem Calcium; andere im Umfange und der Häufigkeit minder ausgedehnte aus schwefelsaurem Calcium, in einzelnen weit verbreiteten Mineralien, z. B. der Hornblende, ist kieselsaures Calcium ein Hauptbestandtheil. So weit organische Schöpfung auf der Erde reicht, dürfen wir voraussetzen, daß in den Medien und Materialien, woraus sie ihre Nahrung schöpft, Kalk enthalten sein müsse, derselbe gehört zu den Hauptbestandtheilen aller Pflanzenmassen, und was sein Vorkommen im Thierkörper betrifft, so erinnert uns daran schon die Zusammensetzung der erdigen Substanz unserer eigenen und der thierischen Knochen, der Ei- und Conchylienschalen, der Crustaceen, der Korallenstämme &c. und das reiche Contingent, was selbst mikroskopische Thiere durch die Ueberreste ihrer Leibeshüllen zur Bildung sedimentärer Kalkgebirge beitragen. — Auf den Gehalt der natürlichen Wässer an Calciumverbindungen und den in dieser Beziehung obwaltenden großen Unterschied werden wir schon durch den Begriff der Härte des Wassers hingewiesen, da diese hauptsächlich durch jene Verbindungen bedingt ist. Das Wasser des Weltmeeres enthält 0,0556 bis 0,0595 Procent Kalkerde; in dem Wasser der Süßwasserseen geht dieser Gehalt auf weniger als 0,001 Procent herab.

Das massenhafte und weitverbreitete Auftreten des Kalkes in der Mineralwelt schließt aber keineswegs das und zwar nicht seltene Eintreten von Umständen aus, unter denen das Kalkquantum in dem den Gewächsen angewiesenen Standorte für die Ernährung derselben unzulänglich ist, und auch der gewöhnliche Stallmist diesem Mangel unserer Felder nicht gehörig abhilft, uns also bei der Pflanzencultur die Aufgabe erwächst, entweder durch nachhaltig wirkende Melioration den Boden für längere Zeit mit Kalk zu versorgen, oder in längeren Pausen auf entsprechende Ergänzung Rücksicht zu nehmen. Bei vielen Pflanzen und darunter bei den landwirthschaftlichen Culturgewächsen handelt es sich freilich nicht nur um die für die eigentliche Ernährung nöthige Menge assimilirbarer Calciumverbindungen, sondern daneben auch um das Vorhandensein von kohlensaurem Calcium, welches dem Auftreten der aus der Verwesung der organischen Reste hervorgehenden freien Säure vorbeugen könne. Es ist bei diesen Pflanzen daher die Kalkmenge, welche sie dem Boden entziehen, nicht allein maßgebend für den von ihnen beanspruchten und von uns bei ihrer Cultur herzustellenden Kalkgehalt des Bodens, sondern es kommen noch andere denselben vermindernde Bedingungen hinzu, besonders die den Boden tränkenden und auswaschenden (man denke an das ziemlich constante und mehr oder minder reichliche Vorkommen von Calciumsalzen in den Quellwässern) wässerigen Niederschläge; aber darum ist es doch zur Beurtheilung des Anspruchs, den die verschiedenen Culturgewächse an den Kalkgehalt des Bodens machen, und wie jedes derselben auf seine Verminderung hinwirkt, vor allen Dingen nothwendig, daß wir uns aus den Aschenanalysen der bezüglichen Gewächse über die in jedem derselben durchschnittlich gefundene Kalkmenge näher unterrichten. Es wird genügen, eine vergleichende

Zusammenstellung der auf 100 Gewichtstheile trockner Substanz der betreffenden Pflanzen oder Pflanzentheile berechneten Kalkmengen, mit Zugrundelegung der in der Tabelle auf pag. 336 in Bezug auf das Kali angenommenen durchschnittlichen Aschenprocente, zu geben, woraus sich dann analog wie beim Kali die in dem Ernteertrage einer bestimmten Bodenfläche repräsentirte Kalkmenge und die Beantwortung anderer das agronomische Interesse nahe angehender Fragen von selbst ergiebt.

Name der Pflanze resp. des Pflanzentheils	Menge von Ca O in 100 Th. der trocknen Pflanzensubst.
1) Ganze Pflanzen in der Blüthezeit.	
Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Mais	0,4 bis 0,5
Versch. Wiesengräser .	0,5 = 1,0
Versch. sonstige Wiesenpflanzen	1,0 = 2,0
Versch. Kleearten, Wicken, Erbsen, Bohnen . .	1,5 = 3,5
Kartoffeln	2,5 = 5,0
Raps, Kohl, Rübenartige Pflanzen	1,5 = 3,0
Spörgel	2,0 = 3,0
Hopfen	3,8
Buchweizen	1,5
Versch. Ackerunkräuter, Versch. Gemüsepflanzen	1,0 = 3,0
Flachs, Hanf	0,5 = 1,5
2) Samen.	
Weizen	0,05 = 0,06
Roggen	0,06
Gerste, nackt	0,05
= mit den Spelzen	0,06
Hafer, nackt	0,07
= mit den Spelzen	0,10 = 0,13
Mais	0,03
Hirse	0,035
Buchweizen	0,13
Erbsen	0,1
Linsen	0,12 = 0,18
Bohnen	0,2 = 0,3
Wicken	0,12
Lein	0,45 = 1,0
Senf	0,8
Leindotter	0,9
Mohn	1,0 bis 1,3
Eicheln	0,2 = 0,27
Bucheckern	1,0 = 1,2
Tannensamen . . .	0,07
Kiefernsamen . . .	0,09
3) Stroh.	
Weizen	0,27 = 0,35
Roggen	0,3 = 0,4
Gerste	0,3 = 0,6
Hafer	0,4 = 0,7
Mais	0,16 = 0,7
Buchweizen	0,9
Erbsen	0,9 = 2,7
Bohnen	0,9 = 1,5
Wicken	1,0 = 2,4
Flachs, Hanf	1,75 = 2,5
4) Blätter.	
Tabak	5,4 = 13,5
Runkelrüben	1,4 = 2,2
Turnips	2,8 = 3,8
Kartoffeln	1,8 = 3,5
Weißkohl	1,2 = 2,5
Möhren	5,0 = 8,0
Spinat	6,0
Hanf	1,5 = 3,5
Hopfen	6,0 = 7,5
Gräser	1,0 = 1,5
Baumlaub, im Frühj.	0,5 = 1,5
= = Herbst	5,0 = 8,0
5) Wurzeln, Knollen, Stolonen u. Zwiebeln.	
Kartoffeln	0,1 = 0,35
Runkelrüben	0,25 = 2,0
Turnips	0,6 = 1,2
Topinamburs . . .	0,1 = 0,17
Möhren	1,3 = 2,0

Name der Pflanze resp. des Pflanzentheils	Menge von Ca O in 100 Th. der trocknen Pflanzensubst.	Name der Pflanze resp. des Pflanzentheils	Menge von Ca O in 100 Th. der trocknen Pflanzensubst.
Spargel	1,5 bis 1,7	Fichte, Zweige . . .	0,5
Kleewurzeln	1,2 = 3,6	Kiefer	0,06 bis 0,07
Krappwurzeln . . .	1,0	Lärche	0,13 = 0,15
Stolonen v. Huflattich	0,3	Weinrebe	0,80 = 1,0
Zwiebeln (Allium Cepa)	1,2 = 1,4	7) Rinden.	
6) Hölzer.		Rinden versch. Bäume	2,5 = 7,5
Eiche, Kernholz . . .	0,15 = 0,18	Rinden junger Triebe im Frühjahr . . .	3,0 = 5,5
= Splint . . .	0,2 = 0,4		
= Zweige . . .	0,25 = 0,45	Rinden junger Triebe im Herbst . . .	0,25 = 0,9
Rothbuche, Weißbuche, Erle	0,15 = 0,25	8) Algen und Pilze.	
Esche, Tanne, Fichte	0,13 = 0,15	Meeres-Algen (Fucus etc.) . . .	8,0 = 20,0
		Bierhefe	0,35 = 0,4

Die Bedeutung des Kalkes für den Pflanzenorganismus ist nicht nach einseitigen Gesichtspunkten zu bemessen: wir finden ihn ebenso wie das Kali vorzugsweise an organische Säuren gebunden, und unter diesen nimmt bei vielen Pflanzen die Oxalsäure einen so hervorragenden Rang ein, daß ein nicht geringer Theil von der trocknen Substanz des Pflanzenkörpers aus oxalsaurem Calcium besteht; als besonderes Beispiel anderweitiger in der Pflanze direct nachgewiesener Calciumsalze organischer Säuren dürfen wir des neben dem sauren weinsteinsauren Kalium im Traubensafte enthaltenen weinsteinsauren Calciums gedenken; von dem in den Pflanzenaschen enthaltenen kohlensaurem Calcium ist im Allgemeinen anzunehmen, daß es bei der Einäscherung aus pflanzensauren Calciumsalzen gebildet sei, und von letzteren gilt, was ihre Beziehung zur organischen Stoffmetamorphose in den lebenden Pflanzen betrifft, etwas Aehnliches wie von den Kaliumsalzen der organischen Säuren; die bei dieser Betrachtung nahe gelegte Vorstellung, als könnten beiderlei basische Oxyde für jenen vitalen Zweck einander vertreten, ist gewiß nur in dem beschränktesten Maße zulässig; widerlegt wird sie für viele Fälle schon aus dem innerhalb gewisser Grenzen typischen Verhältniß des relativen Gehaltes der Aschen einer und derselben Pflanze verschiedener Standorte an Kali und Kalk; auch müssen wir uns sagen, daß die so sehr verschiedenen Eigenschaften der Kalium- und Calciumsalze einer und derselben Säure eine allgemeine gegenseitige Vertretbarkeit beider Basen, in ihren Beziehungen zu der durch die Bildung organischer Säuren vermittelten Stoffmetamorphose, sehr unwahrscheinlich machen. Aus obiger Tabelle treten uns stark in die Augen fallende Verschiedenheiten im Kalkgehalte verschiedener Gewächse, verschiedener Organe einer und derselben Pflanze und desselben Pflanzentheils in seinen verschiedenen

Entwickelungszuständen entgegen: was verschiedene Gewächse betrifft, so erscheinen z. B. die Getreidepflanzen und sonstigen Gräser als kalkarm gegenüber den Leguminosen, die Kartoffeln gegenüber den Runkelrüben; den Unterschied nach den verschiedenen Organen einer und derselben Pflanze repräsentiren u. a. die sehr kalkarmen Samen gegenüber den Blättern und namentlich der Rinde; Blätter zeigen sich in späteren Entwickelungszuständen durchgängig viel reicher an Kalk als in der ersten Entwickelung, so daß hier ein gewisser Gegensatz in der Vertheilung des Kalkes und der Phosphorsäure obwaltet, d. h. mit Verminderung der Phosphorsäuremenge der Kalk zunimmt und umgekehrt. Wenn auch der Procentgehalt einzelner Pflanzentheile an Kalk niedrig erscheint, so kann doch die Asche derselben Pflanze überwiegend aus Kalk bestehen, sofern nämlich, wie bei den Hölzern, der Gehalt des betreffenden Pflanzenorganes an mineralischen Bestandtheilen überhaupt sehr gering ist.

Die nähere Ausführung über das Vorkommen von Calciumverbindungen im Thierkörper und ihre vitale Bedeutung wird am besten bei den einzelnen Calciumsalzen, welche in dieser Beziehung in Betracht kommen, geschehen.

§. 258. Das Calciummetall läßt sich ähnlich wie Baryum und Strontium durch Zersetzung von geschmolzenem Chlorcalcium mittelst des elektrischen Stromes darstellen. Gewöhnlich jedoch stellt man es aus Zinkcalcium dar, welches erhalten wird durch Zusammenschmelzen von 3 Theilen entwässertem Chlorcalcium mit 4 Theilen reinem granulirtem Zink und 1 Theil Natrium; das Zinkcalcium wird dann bis zur Verflüchtigung des Zinks in einem aus Gaskohle verfertigten Tiegel geglüht. Das Calcium ist ein messinggelbes, stark glänzendes und dehnbares Metall von 1,55 bis 1,6 spec. Gewicht; an feuchter Luft wird es bald zu Hydroxyd; das Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft. In Rothglühhitze schmilzt es und verbrennt bei Luftzutritt mit intensivem gelben Lichte.

Calciumoxyd, Ca O.

Kalkerde, Kalk, Aetzkalk, gebrannter Kalk.

§. 259. Kommt in der Natur nur im gebundenen Zustande vor. Aus dem Kalkmörtel alter Baudenkmäler ist ersichtlich, daß die Kunst des Kalkbrennens und die Kenntniß der für die Architektur wichtigen Eigenschaften des Kalkes schon von sehr früher Zeit datirt. Die uns überkommene älteste schriftliche Nachricht über die Darstellung des Kalkes ist von Dioskorides und Plinius (im 1. Jahrh. unserer Zeitrechnung.

Die Darstellung des Kalkes geschieht einfach durch hinreichend starkes und anhaltendes Glühen des kohlensauren Calciums. Die Reinheit des letzteren ist maßgebend für diejenige des resultirenden Aetzkalkes, selbstverständlich sofern nicht etwa aus den Brennmaterialien andere feuerbeständige Substanzen hinzukommen. Ein annähernd reines kohlen-

saures Calcium ist der als Statuenmaterial geschätzte und uns als Abfall aus Bildhauerwerkstätten zugängliche Marmor aus Carrara in Italien. Wir benutzen daher solchen Marmor oder eine andere vorher als hinreichend rein erkannte Form des kohlensauren Calciums, um uns reinen Aetzkalk zu verschaffen. Ein minder reines Produkt erhält man aus Austerschalen. Das Brennen geschieht entweder in Tiegeln aus feuerfestem Thon (kleinere Mengen von 1 bis mehreren Grammen, wie man sie zur Bereitung von Kalkwasser 2c. braucht, kann man sich bequem und leicht im Platintiegel über der Gebläselampe verschaffen), welche einem Ofenfeuer bei zuletzt bis zum schwachen Weißglühen gesteigerter Hitze ausgesetzt werden, oder indem man die Marmorstücke unmittelbar zwischen die als Brennmaterial dienenden Holzkohlen legt. Sollte es sich zeigen, daß der Kalk nicht alle Kohlensäure verloren hat, so befeuchtet man ihn mit Wasser und glüht noch einmal. Die Zersetzung des kohlensauren Calciums wird wesentlich erschwert, wenn die Kohlensäure gegen andere Luft nicht diffundiren kann; daher wirkt die Gegenwart eines Gases, welches die aus dem kohlensauren Calcium austretende Kohlensäure verdrängt, besonders Wasserdampf, fördernd auf den Proceß des Kalkbrennens; auch wird derselbe unterstützt durch die Gegenwart von kohligen Substanzen, deren Kohle die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt, deshalb lassen sich auch die mit humosen Stoffen gemengten erdigen Formen des kohlensauren Calciums, welche häufig unter Torflagern und Moorerden vorkommen, relativ leicht brennen; umgekehrt läßt sich in einem verschlossenen Gefäße, in welches das kohlensaure Calcium fest eingestampft ist, dasselbe bis fast zum Schmelzen oder wenigstens starkem Zusammensickern erhitzen, ohne seine Kohlensäure zu verlieren.

Das Kalkbrennen im großen Maßstabe, um den Kalk als Mörtelmaterial oder zu andern technischen oder landwirthschaftlichen Zwecken zu verwenden, geschieht entweder in Gruben, die unvollkommenste, am meisten Brennmaterial erfordernde Methode; oder in Meilern, indem man die Kalksteinstücke mit Steinkohle geschichtet in Haufen setzt und die Verbrennung so leitet, daß der gehörige Hitzegrad erreicht wird, der gebrannte Kalk aber nicht mit der Steinkohlenasche verschlackt; oder in Feldöfen, die aus den Kalksteinen selbst errichtet werden, indem man die größern Steine zu einer Feuergasse zusammensetzt und die kleinen darüber aufschüttet; oder endlich, und das ist die gewöhnlichste, einem eigentlichen Fabrikationsbetriebe am meisten entsprechende Methode, in eigenen gemauerten Oefen, welche man Kalköfen nennt. Die Einrichtung und der Betrieb dieser Oefen sind nach der Art des Brennmaterials und namentlich darnach verschieden, ob man periodisch oder continuirlich brennt. Alle Arten von Brennmaterial, Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Coaks, sind zu gebrauchen. Die periodischen Kalköfen sind in der Form und Einrichtung verschieden; eine der einfacheren Einrichtungen ist folgende: der abgestumpft- eiförmig gestaltete Ofenraum hat unten eine seitliche gewölbte Heizöffnung, von wo aus man bei Beginn des Betriebes über der Soole oder dem Roste — einem durchbrochenen flachen Gewölbe aus Backsteinen — größere geeignet geformte Kalksteine gewölbartig

zusammenstellt, so daß dadurch ein nach der Heizthür offener Feuerraum gebildet wird; von der oberen Oeffnung — der Gicht — aus füllt man den Ofen mit Kalksteinen vollends an, indem man dafür sorgt, daß die größeren in die Mitte zu liegen kommen und gleichmäßig vertheilte Zwischenräume bleiben; zu oberst schichtet man eine Decke von kleinen Steinen; nachdem langsam angeheizt ist, steigert man allmälig die Hitze, bis die Zersetzung des kohlensauren Calciums vollendet, oder der Kalk gahr gebrannt ist, was man an dem weißglühenden Leuchten der Steine unter der Decke erkennt; nach dem Erkalten, wozu etwa 12 Stunden hingehen, nimmt man den Kalk heraus, und darnach ist der Ofen zu einer neuen Beschickung disponibel. Wenn der Betrieb des Kalkbrennens ein auf längere Zeit fortgesetzter sein soll, sind die continuirlichen Kalköfen bei weitem zweckmäßiger wegen Ersparniß an Brennmaterial, Zeit und Arbeit, da der Betrieb sich nicht auf einzelne Brände vertheilt, nach denen jedesmal der Ofen erkalten muß, um beim Beginn eines neuen Brandes langsam wieder angeheizt zu werden. Der in den Ofenraum geworfene Kalkstein sinkt darin nieder und gelangt, nachdem er auf seinem Wege durch den Schachtraum Regionen von immer höher gesteigerter Temperatur allmälig passirt hat, in den untern Raum, von wo er durch besondere Abzugskanäle herausgezogen wird; in dem Maße wie eine Aufschüttung niedersinkt, wird von Zeit zu Zeit eine neue Kalksteinportion aufgeworfen, und so setzt sich der Betrieb ohne Unterbrechung fort. Man hat zwei wesentlich verschiedene Einrichtungen der continuirlichen Kalköfen, je nachdem das Brennmaterial von drei in einer gewissen Höhe über dem Boden des Ofenschachtes liegenden von außen zugänglichen Heizöffnungen aus eingebracht wird, die Verbrennung also an diesen Feuerstellen stattfindet, oder in den trichterförmigen Schacht abwechselnde Schichten von Brennmaterial (Torf, Braunkohle oder Steinkohle) und Kalkstein eingeschüttet werden. — Der durchschnittliche Gewichtsverlust der Kalksteine beim Brennen beträgt 45 Procent; an Volumen dagegen verlieren sie nur 10 bis 20 Procent; 1 Kubikmeter wiegt $12\frac{1}{2}$ bis $13\frac{2}{3}$ Centner.

Wenn im Kalksteine neben dem kohlensauren Calcium Kieselerde oder Silicate, besonders Thon, enthalten sind, so verbinden sich diese mit dem Kalk, und das ganze Produkt erfährt dadurch eine Modification in seinen Eigenschaften, welche von wesentlicher Bedeutung für seinen Werth sind. Der letztere kann bei einem gewissen Verhältniß des Kieselerde- und Thongehaltes und bei gleichmäßiger Mengung mit dem kohlensauren Calcium wesentlich gesteigert sein, sofern das aus einem solchen Gemisch hervorgehende Produkt die Eigenschaften des sogenannten hydraulischen Kalkes hat. Bei dem gewöhnlichen Kalkbrennen gelten jene Beimengungen als den Werth des Kalkes vermindernd, und wenn ihre Menge bis zu 20 Procent und mehr steigt, muß das Brennen mit besonderer Vorsicht geschehen, um der zu hoch gesteigerten Temperatur vorzubeugen, welche die Kalksilicatbildung und dadurch das sogenannte Todtbrennen des Kalkes begünstigt, welches bei dem reinen kohlensauren Calcium und den ihm in der Zusammensetzung sich nähernden

Kalksteinen nicht zu befürchten ist. Auf den hydraulischen Kalk werden wir noch besonders zurückkommen müssen. Ein dem Landwirth häufig disponibles Material zum Kalkbrennen ist das bereits oben erwähnte erdige kohlensaure Calcium, aus zerfallenen Schalen von Süßwasserconchylien bestehend, welche in den Flach- oder Tiefländern der norddeutschen Ebenen als mehr oder minder mächtige Schicht unter Wiesenboden, Torf- und Moderlagern, überhaupt auf dem Grunde ehemaliger Wasseransammlungen, sehr verbreitet vorkommen. Der Gehalt dieser Erdkalke an kohlensaurem Calcium steigert sich nicht selten auf mehr als 90, ja selbst über 95 Procent. Sie sind immer ein sehr beachtenswerthes Material, woraus sich, nachdem die Masse zu Ziegeln geformt ist, ein guter, als Mörtel brauchbarer oder mindestens zu landwirthschaftlicher Verwendung geeigneter Kalk brennen läßt.

Der Aetzkalk ist im reinen Zustande weiß, porös, leicht pulverisirbar, jedoch dabei fest genug, um ohne Gefahr des Zerkrümelns verpackt und transportirt werden zu können; das spec. Gewicht beträgt 3,16 (selbstverständlich ist das scheinbare spec. Gewicht wegen der Porosität bedeutend geringer). Er ist einer der feuerbeständigsten Körper: selbst vor dem Knallgasgebläse erreicht man keine bemerkliche Verflüchtigung, ebenso kein vollkommenes Schmelzen, sondern nur ein starkes Zusammensintern. Die Unschmelzbarkeit und die intensive Lichtentwickelung, welche der Kalk beim stärksten Glühen zeigt, bedingen seine Anwendung zum sogenannten Drummond'schen Lichte. Der aus gewöhnlichen Kalksteinen dargestellte Aetzkalk ist nicht weiß, sondern graugelblich gefärbt; die verunreinigenden Beimengungen sind: Kieselerde, Thon, Magnesia, Eisenoxyd, auch wohl lösliche Salze, deren Gegenwart wohl zu beachten ist, wenn das aus solchem Kalk bereitete Kalkwasser als Reagens dienen soll.

§. 260. Calciumhydroxyd (Kalkhydrat, gelöschter Kalk), $Ca(OH)_2$. Das gewöhnliche sogenannte Löschen des Kalkes ist der durch Uebergießen mit Wasser veranlaßte Vorgang der Umwandlung des Kalkes in Kalkhydrat, besteht also in der chemischen Bindung von Wasser. Die bei diesem Vorgange freiwerdende Wärmemenge ist ausreichend, ein Wasserquantum, welches das Mehrfache vom Gewichte des Kalkes beträgt, bis zum Sieden zu erhitzen oder eine entsprechende Menge von Wasser zu verdampfen; daher erklären sich die das gewöhnliche Kalklöschen begleitenden Erscheinungen. Betheiligt sich daran eine nur eben zur Hydratbildung ausreichende oder nur wenig größere Menge von Wasser, so beobachtet man im Dunkeln ein mehr oder minder lebhaftes Leuchten, und es kann sich die Temperatur bis zur Entzündung von Schwefel, Schießpulver und selbst Holz steigern, der Kalk also zu einem feuergefährlichen Körper werden, bei dessen Aufbewahrung und Transport schon aus dieser Rücksicht gehörige Sicherung gegen das Naßwerden nöthig ist. Durch die Kalkpartikelchen, welche beim Kalklöschen mit dem Wasserdampf emporgerissen werden, ist die hierbei häufig wahrgenommene alkalische Wirkung des Dampfes auf das Geruchsorgan bedingt, welche um so stärker hervortritt, je mehr auf diese Weise oder durch andere Ursachen der eingeathmeten Luft Kalkstaub beigemengt ist. Die Schnelligkeit,

womit der Kalk nach dem Befeuchten mit Wasser sich löscht, ist von seiner Reinheit und von dem beim Brennen wirksam gewesenen Hitzegrade abhängig; reiner und nicht über die zur Austreibung der Kohlensäure nöthige Temperatur erhitzter Kalk löscht sich beim Befeuchten fast augenblicklich; bei dem gewöhnlichen Kalk beginnt das Löschen meistens erst nach 5 bis 10 Minuten oder auch nach längerer Zeit, setzt sich aber dann von der Stelle aus, wo es eingeleitet wurde, schnell durch die übrige Masse fort. Die beim Eintauchen eines Kalkstückes in Wasser zuerst sich entwickelnde Luft ist nur atmosphärische Luft, welche von den Poren eingeschlossen war und durch das Wasser verdrängt wird. Die Porosität erklärt sich aus dem Umstande, daß das Volumen des kohlensauren Calciums beim Brennnen sich weit weniger vermindert, als das Gewicht. Nimmt man das Kalkstück, nachdem es durchfeuchtet ist, aus dem Wasser heraus, so zerfällt es in Folge der alsbald eintretenden Hydratbildung zu einem zarten weißen Pulver, da die mechanisch aufgenommene Wassermenge ungefähr soviel beträgt als chemisch gebunden wird und durch die Löschhitze verdampft. Wirkt während des Löschens eine größere Menge von Wasser mit, etwa so viel wie beim Kalklöschen zum Zwecke der gewöhnlichen Mörtelbereitung zur Verwendung kommt (das Verhältniß des Kalkes zum Wasser bemißt sich daraus, daß erfahrungsmäßig 1 Theil guten Kalksteins ungefähr 3½ Theil steifen Kalkbrei, ebenso dem Gewichte nach 1 Theil fetter Kalk 3½ Th. steifen Kalkbrei liefert), so resultirt ein Kalkhydrat, welches ungebunden gebliebenes, nur mechanisch aufgenommenes Wasser eingeschlossen enthält, und durch dieses die eigenthümliche breiige Beschaffenheit erhält. Je nach der Menge dieses Wassers bietet das Gemisch in seiner Consistenz alle Uebergänge von einer kaum knetbaren Masse bis zur sogenannten Kalkmilch dar. Ebenso wie tropfbarflüssiges Wasser den gebrannten Kalk hydratisirt, kann dies durch Wasserdampf bewirkt werden, wenn also der Kalk der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt ist; durch letztere zerfällt er leicht zu staubigem Kalkhydrat, welches in dieser Form noch zu manchen technischen und ökonomischen Verwendungen geeignet bleibt, aber schon wegen eines gewissen Gehaltes an Kohlensäure, welche zugleich mit dem Wasserdampfe aus der Luft absorbirt war, dem ohne Mitwirkung der letzteren gelöschten Kalke für die meisten Verwendungszwecke nachsteht.

Das Kalkhydrat, wie man es durch Löschen des Kalkes mit der hierzu gerade ausreichenden Menge von Wasser erhält, ist ein aus amorphen Partikelchen bestehendes zartes weißes Pulver; ebenso zeigen sich auch die festen Theilchen desselben in dem Kalkbrei und der Kalkmilch unter dem Mikroskop durchaus unkrystallinisch. Durch verschiedene Umstände läßt sich das Kalkhydrat aber auch krystallinisch erhalten: am einfachsten durch Verdunsten von Kalkwasser, d. i. einer wässerigen Kalklösung, unter gänzlichem Abschluß von kohlensäurehaltiger Luft, also etwa unter einer Glocke über Schwefelsäure oder in einem trocknen und kohlensäurefreien Luftstrome. Es ist daher auch nicht unwahrscheinlich, daß innerhalb des gewöhnlichen Kalkmörtels, wenn er an der Luft eintrocknet,

wobei die äußern Schichten die atmosphärische Kohlensäure binden, sich Krystalle von Kalkhydrat bilden, welcher Vorgang freilich auf einen sehr kleinen Theil des vorhandenen Kalkhydrats beschränkt bleibt, wenn nicht eine wiederholte Durchfeuchtung des Mörtels stattfindet. Ein sehr interessantes und zum Verständniß der Vorgänge beim Erhärten der hydraulischen Mörtel wichtiges Beispiel des Auftretens von Kalkhydrat in krystallinischer Form ist die Art und Weise, wie die durch Zusammenschmelzen von Kalk mit Thonerde erhaltenen Kalk-Aluminate, und ebenso die einer hinreichend hohen Temperatur ausgesetzten durch einen gewissen Thongehalt ausgezeichneten Kalke, sich unter der Einwirkung von Wasser verhalten. Für das nähere Studium des Vorganges sind jene Verbindungen, als das einfachste Verhältniß darbietend und die Beobachtung schon im kleinsten Maßstabe gestattend, besonders zu empfehlen. Das dazu nöthige Material kann man sich leicht durch Zusammenschmelzen von reiner Thonerde mit der $1\frac{1}{2}$ bis 3fachen Menge Kalk vor dem Löthrohre verschaffen. Uebergießt man das Pulver des so erhaltenen Kalkaluminats mit Wasser und läßt es unter Luftabschluß (etwa in ein Glasröhrchen eingeschlossen) stehen, so findet man es nach einiger Zeit in ein Gemisch von Thonerde und krystallinischem Kalkhydrat verwandelt; das Wasser wirkt auf die Verbindung der Thonerde mit dem Kalke zersetzend, und der letztere wird, indem er bei seiner Trennung von der Thonerde Wasser bindet, sogleich zu krystallinischem Kalkhydrat; die Krystalle sind ebenso wie die durch Verdampfen der wässerigen Lösung erhaltenen regelmäßige 6seitige Tafeln. Ein im Wesentlichen ähnliches Verhalten zeigen nun auch die durch Brennen der Gemenge von Kalk mit einer nicht zu geringen Menge von Thon erhaltenen Produkte, die sogenannten Portland-Cemente. Bei der Einwirkung von Wasser auf diese Cemente wird krystallinisches Kalkhydrat abgeschieden; um sich hiervon zu überzeugen, ist es nur nöthig, etwas Cementpulver, nachdem es kurz zuvor schwach geglüht war, auf dem Objektträger des Mikroskops mit Wasser übergossen und mit einem Deckgläschen überdeckt 5 bis 10 Minuten lang stehen zu lassen: man sieht alsdann vom Rande eines jeden einzelnen Körnchens einen dichten Filz von feinen strahligen Krystallen hervorwachsen, welche von einem Theilchen zum andern hinüber sich zu einem dichten Aggregat zusammenfügen, welches so die anschaulichste Erklärung des Vorganges beim Erhärten von mit Wasser angerührtem Cement darbietet.

Das Kalkhydrat verliert bei schwacher Glühhitze ohne zu schmelzen sein Wasser. Da die Krystallform genau dieselbe wie diejenige des kohlensauren Calciums ist, so kann eine Umwandlung des krystallisirten Kalkhydrats in kohlensaures Calcium ohne Aenderung der Form und der durch die Integrität der Form bedingten mechanischen Verhältnisse stattfinden. Das durch den gewöhnlichen gelöschten Kalk repräsentirte amorphe Kalkhydrat scheint in Berührung mit Wasser nur in soweit als es sich aus wässeriger Lösung durch Verdunsten des Wassers abscheidet, zu krystallisiren. Ist es also mit wenig Wasser gemischt, so behält es seine amorphe Beschaffenheit; beim Eintrocknen solcher Gemische aber

legen sich die Theilchen in dem Maße dichter in einander und cohäriren, wie das Wasser dazwischen verdunstet; ebenso adhäriren sie an festen Oberflächen; der Kalk wirkt dadurch wie eine leimende Substanz und bedingt überhaupt dasjenige Verhalten, welches ihm die wichtigen Eigenschaften eines Mörtelmaterials giebt. Die Volumsverminderung, welche Kalkbrei beim Austrocknen erleidet, würde der Anwendung als Mörtel hinderlich sein; um ihr zu begegnen, bedarf es des bekannten Zusatzes von Sand, welcher zugleich durch seine eigene Härte die von dem Mörtel beanspruchte Festigkeit wesentlich steigert. Nach dem bei der Mörtelbereitung hervortretenden mechanischen Verhalten unterscheidet man fetten und magern Kalk; ersteren geben die reineren Kalksteine, welche höchstens 5 Procent fremdartige Bestandtheile enthalten; er vermehrt beim Löschen sein Volumen weit mehr als der magere und braucht dabei mehr Wasser; der Brei, den er giebt, ist schlüpfriger, verträgt und verlangt bei der Mörtelbereitung mehr Sand; der magere Kalk enthält 3 bis 6 mal so viel fremde Bestandtheile als der fette, ist nach dem Löschen nicht weiß, sondern gelblich grau, bindet weniger, ist minder geschmeidig und verliert die Geschmeidigkeit, je länger er in Breiform aufbewahrt wird. Auch durch unvollkommenes Brennen kann ein sonst guter Kalkstein einen magern Kalk geben. Durch Aufbewahrung in Gruben verliert der mit Sand bedeckte fette Kalkbrei nichts von seiner Güte, wird sogar bis zu einem gewissen Grade etwas besser, indem die beim Löschen krümlich gebliebenen Theile noch nachträglich zu Brei zerfallen. Die bei der Mörtelbereitung dem Kalk zugesetzte Menge des Sandes beträgt auf 1 Theil eingesumpften steifen Breies je nach der Fettigkeit $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Theile. Der Sand muß möglichst frei von humosen und thonigen Theilen sein; je weniger glatt und abgerundet die Sandkörner sind, um so fester wird der Mörtel. In dem Mauerwerk verwandelt sich der Kalk durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure allmälig in kohlensaures Calcium; da diese Umwandlung mit Abscheidung des Hydratwassers verbunden ist, so ist Mauerwerk in bewohnten Räumen selbst dann noch eine Quelle von Feuchtigkeit, wenn das dem Mörtel mechanisch beigemischte Wasser bereits verdunstet, also das Mauerwerk trocken ist. Der eigenthümliche Geruch von dem Mörtel und Abputz frischen Mauerwerks rührt hauptsächlich von der Einwirkung des Kalkes auf die damit gemengten oder aus der Luft damit in Berührung kommenden organischen Substanzen her. Die relativ große Härte, welche der Mörtel in dem dicken Mauerwerk alter Gebäude zeigt, rührt nicht etwa davon her, daß man die Bereitung und Verwendung des Mörtels in früherer Zeit besser verstanden hätte als jetzt, sondern erklärt sich vielmehr aus einer allmälig stattgefundenen Umwandlung des Kalkhydrats in krystallinisches kohlensaures Calcium, dessen Theile unter einander fest cohäriren. Wenn man in solchem Mörtel auch vielfach kieselsaures Calcium oder wenigstens durch wässerige Säuren leicht zersetzbare Silicate gefunden hat, so ist damit noch nicht bewiesen, daß diese erst innerhalb des Mörtels und auf Kosten des Mörtelsandes entstanden sind; vielmehr ist anzunehmen, daß

sich der Gehalt solcher Mörtel an Silicaten auf die ursprüngliche Beschaffenheit des zum Mörtel verwandten Kalkes zurückführen läßt.

Die Menge von Kalkbrei, welche nöthig ist, um die Zwischenräume zwischen grandigem Sande oder einem Gemische von gröberem und feinerem Sande, dessen Körner dicht zusammenliegen, gerade auszufüllen, beträgt weit weniger als dem Verhältnisse des Kalkbreies zum Sande bei dem gewöhnlichen Mörtel entspricht; es bemißt sich jene Menge ungefähr nach der wasserhaltenden Kraft des zusammengerüttelten Sandes: betrüge diese 8 Volumprocente, d. h. so viel, daß 100 Volumina des Sandes 8 Vol. Wasser in die Zwischenräume aufnehmen können, so würde dies zugleich das Volumverhältniß ausdrücken, wonach Kalkbrei dem Sande beizumischen sein würde, um ihn mit diesem zu einem dichten Gemische zusammenzukneten oder zu pressen; bei 1 Vol. Kalkbrei auf 9 Vol. Sand würden die Sandkörner an den Berührungsstellen noch durch eine bemerkliche Menge Kalk von einander getrennt bleiben, oder dieses Kalkhydrat würde beim Austrocknen des Kalkbreies als ein alle Sandkörner unter einander zusammenleimender Körper wirken, das Gemisch also zu einem homogenen Gemenge von relativ großer Festigkeit werden können. Nach diesen Gesichtspunkten erklärt sich die Leistung des bekannten Kalk-Sand-Baues, bei welchem entweder ganze Mauern unmittelbar aus einem bloßen Gemische von viel Sand mit wenig Kalk aufgeführt, oder zunächst nur Steine aus Kalk und Sand geformt werden.

In den Eigenschaften des durch Löschen gewöhnlichen Kalkes erhaltenen Kalkhydrates liegt es begründet, daß der mit quarzigem Sande daraus bereitete Mörtel in Berührung mit überschüssigem Wasser erweicht, also seine Wirksamkeit als leimendes Bindemittel verliert; selbst wenn er an der Luft schon erhärtet war, hebt Nässe seine Festigkeit wieder auf; eine Erhärtung unter Wasser oder wohl gar unter Einwirkung fließenden Wassers kann um so weniger stattfinden. Es ist daher die Anwendbarkeit solchen Mörtels bei Wasserbauten und allen sonstigen Mauerungen, wo der Mörtel dauernder oder abwechselnder Durchnässung unterworfen ist, ausgeschlossen. Im Gegensatze nun zu dem gewöhnlichen Kalkmörtel verhalten sich die sogenannten hydraulischen Mörtel. Man kann diese in zwei Hauptkategorien scheiden: zu der einen, schon von älterer Zeit her in Italien und Holland in Gebrauch gewesenen, wird zwar auch gewöhnlicher Kalk verwendet, aber statt des Sandes wird dem Kalkbrei das Pulver eines Thonerdesilicates zugesetzt, welches die Eigenschaft hat, sich auf nassem Wege mit Kalk so zu zersetzen, daß ein unlösliches, in Wasser nicht erweichendes, die übrigen Gemengtheile vielmehr zu einem festen Ganzen zusammenhaltendes Kalk-Thonerde-Silicat entsteht, und dem von diesem eingeschlossen bleibenden überschüssigen Kalkhydrate Gelegenheit bleibt, durch allmälige Umwandlung in kohlensaures Calcium gleichfalls zu erhärten. Nicht alle Thonerdesilicate sind hierzu geeignet, namentlich nicht der ungebrannte Thon, sondern vorzugsweise nur solche, welche durch Einwirkung höherer Temperatur gebildet oder wenigstens einer solchen unterworfen gewesen sind; unter den Naturprodukten dieser

Art haben als Material zu solchen hydraulischen Mörteln einige von Alters her eine besondere Berühmtheit, so namentlich die nach ihrem Vorkommen zu Puzzuolo bei Neapel benannte Puzzolane, ein an der Südwestseite der Apenninen zusammenhängende Hügel von großer Ausdehnung bildendes, von seiner ursprünglichen Stätte durch fließendes Wasser nach seiner jetzigen Lagerstätte hingeschwemmtes vulkanisches Produkt von mehr oder minder erdiger Beschaffenheit; ferner der in den Schiefergebilden des Rheinufers u. a. im Brohlthale eingelagert vorkommende aber auch anderweitig nicht selten auftretende Duckstein oder Traß, gleichfalls ein ursprünglich bimssteinartiges vulkanisches Produkt. Je feiner diese oder andere ihnen in der Zusammensetzung und Entstehungsweise ähnliche Massen (Kunstprodukte solcher Art sind z. B. viele nicht bis zu völliger Verglasung gebrannte schwer schmelzbare Thonwaaren) gemahlen sind, um so besser sind sie für die chemische Einwirkung des Kalkes vorbereitet. — Die andere Kategorie der hydraulischen Cemente ist durch den jetzt allgemein verbreiteten und an vielen Orten mit großem Vortheil fabricirten Portland-Cement repräsentirt. Man versteht darunter das Produkt des unter Einhaltung eines entsprechenden Temperaturgrades bis zu einem gewissen Grade des Zusammensinterns bewerkstelligten Brennens natürlich vorkommender oder künstlich bereiteter Gemische von kohlensaurem Calcium mit Thon. Sie sind so zusammengesetzt, daß in 100 Gewichtstheilen auf 55 bis 63 Kalk 20 bis 22,5 Kieselerde, 5 bis 10 Thonerde, 2 bis 5 Eisenoxyd und 1 bis 2 Alkalien kommen. Nach dem Brennen werden diese Produkte fein gemahlen und zum Schutz gegen Feuchtigkeit in kleine Tonnen verpackt aufbewahrt. Sollen sie zur Verwendung kommen, so wird das Pulver allein oder gewöhnlich unter Zusatz des gleichen bis mehrfachen Volums Sand mit Wasser angerührt; hierbei, sowie bei der Verarbeitung des Breies zu plastischen Werken, zum Abputz von Wänden oder als eigentlicher Mörtel muß man sich soweit beeilen, daß die Masse nicht mehr gerührt, überhaupt bewegt wird, wenn der durch das Wasser bewirkte chemische Proceß und die Krystallisation des Kalkhydrats eingeleitet ist; der Zeitraum, innerhalb dessen dieser Moment eintritt, ist von der Qualität des Cements abhängig und läßt sich im Allgemeinen nach der eintretenden Erwärmung bemessen; letztere ist beim Anrühren des Cements mit Wasser weit geringer als beim Löschen des gewöhnlichen Kalkes und beträgt meistens überhaupt nur wenige Grade. Was den chemischen und physikalischen Vorgang anbetrifft, durch welchen sich die Erhärtung des Cements erklärt, so ist diese sehr wahrscheinlich eine Folge der Bildung von krystallinischem Kalkhydrat. Zweierlei den hydraulischen Kalk betreffende Punkte haben für den Landwirth ein besonderes Interesse: einmal, sofern er zu beachten hat, ob auf seinem Grund und Boden sich etwa Materialien finden, welche zur Cementfabrikation sich eignen und vermöge des günstigen Zusammenwirkens mit wohlfeilem Brennmaterial und anderen für die Fabrikation günstigen Bedingungen die Anlage einer Cementfabrik motiviren könnten; die andere an jeden Landwirth mehr oder minder herantretende Frage ist: welchen Gebrauchswerth er den als landwirthschaftliche

Geräthe dienenden Cementfabrikaten, insbesondere den Wasserbehältern, Krippen, Futtertrögen ꝛc. beizumessen habe. Im Allgemeinen steht diesen Verwendungen nichts entgegen, vorausgesetzt, daß jene Fabrikate aus gutem Material und kunstgerecht verfertigt sind; ausgeschlossen von der Berührung mit Cement müssen aber alle wässerigen Gemische von saurer Beschaffenheit, also Branntweinschlempe, Milchabgänge ꝛc. sein, oder das aus dem Cement verfertigte Gefäß muß mit einem die unmittelbare Einwirkung der sauren Flüssigkeit auf den Kalk abhaltenden Firniß durchtränkt und überzogen sein.

Von den Eigenschaften des Kalkhydrates ist noch das auf seine Löslichkeit Bezügliche hervorzuheben. Bei gewöhnlicher Temperatur ist 1 Theil Kalk in ungefähr 750 Th. Wasser löslich; die Löslichkeit vermindert sich mit Zunahme der Temperatur in dem Verhältniß, daß bei 100^0 1300 Th. Wasser zur Auflösung erforderlich sind, bei 0^0 dagegen nur 650; daher kommt es, daß das bei niederer Temperatur mit Kalk gesättigte Wasser in der Siedehitze Krystalle von Kalkhydrat absetzt. In Kali- und Natronlauge ist der Kalk so wenig löslich, daß die bei der Bereitung dieser Laugen aus kohlensaurem Alkali mit Kalk darin gelöst bleibende Menge des letztern ein Minimum beträgt; selbst bei der Verdünnung, daß auf 1 Theil Kali oder Natron 100 Theile Wasser kommen, findet sich, wenn man diese schwache Lauge mit überschüssigem Kalk kocht, nachher nur $^1/_{50000}$ Kalk darin. Die wässerige Lösung des Kalkes heißt Kalkwasser; dasselbe ist wasserklar, schmeckt alkalisch herbe, bedeckt sich an der Luft bald mit einem Häutchen von kohlensaurem Calcium, welches unter dem Mikroskope aus einem Aggregate von kleinen Rhomboëdern bestehend erscheint. Bei der Bereitung des Kalkwassers, welches zu analytischen Zwecken, namentlich zu volumetrischer Bestimmung der Kohlensäure dienen soll, ist sorgfältig darauf zu achten, daß der Kalk, woraus es bereitet wird, frei von Alkalien sei, wovon kleine Mengen sich in den gewöhnlichen Kalksteinen, also auch in dem daraus dargestellten Kalk befinden; bei der Bereitung des Kalkwassers sind sie in den ersten Auszügen enthalten; hat man eine gegebene Menge Kalk mit größerer Menge Wasser ausgezogen, so sind die späteren Auszüge alkalifrei.

§. 261. In seiner Anwendbarkeit für gewerbliche und ökonomische Zwecke gehört der Kalk zu den wichtigsten Stoffen. Als Baumaterial hat er von alter Zeit her Städte gründen helfen und an der Verbreitung menschlicher Cultur einen wesentlichen Antheil gehabt. Es möge in Bezug auf seine chemisch-technische Anwendung genügen, an die Fabrikation von Glas, Chlorkalk, ätzenden Alkalien und unzähligen Gegenständen, wozu jene wiederum das Hülfsmaterial darbieten, und an viele Verwendungen von untergeordneter Bedeutung, denen wir in der Technik und im alltäglichen Leben allenthalben begegnen, nur im Allgemeinen zu erinnern. Die speciell landwirthschaftliche Benutzung ist gleichfalls vielfältig und bedeutungsvoll. Um den Kalk nach dieser Seite hin allseitig und gründlich zu schätzen, bedarf es eines näheren Eingehens auf die Art und Weise, wie er sich chemisch und physikalisch gegen die organischen und unor-

ganischen Bestandtheile des Bodens, gegen Düngergemische und gegen lebende Körper verhält.

Die Wirkung des Kalkes als Düngungs- und Boden-Meliorationsmittel ist schon im Alterthume bekannt und geschätzt gewesen. Noch immer müssen wir den Kalk zu den wichtigsten Mitteln der Steigerung der Fruchtbarkeit des Bodens zählen, wenn auch in der neueren Zeit die Aufmerksamkeit sich verhältnißmäßig weit mehr andern Düng- und Meliorationsmitteln, namentlich denen, welche mehr direct der Pflanzenernährung dienen, zugewandt hat. Die in manchen Fällen glänzenden Erfolge der Kalkdüngung haben früher dazu geführt, ihr einen weit universelleren Werth beizulegen, als ihr bei näherer Prüfung zukommt. Zu einer richtigen Werthschätzung möchten etwa folgende Gesichtspunkte dienen: Zunächst haben wir uns daran zu erinnern, daß der Kalk einer von den wesentlichen Bestandtheilen der lebenden Pflanze ist und daß die von verschiedenen Kategorien unserer Culturgewächse beanspruchten Mengen desselben sehr ungleich sind; der theils durch den Uebergang in die Pflanzen, theils durch Auswaschung im Boden eintretende Mangel an löslichen Calciumverbindungen wird daher durch Kalk ebenso gut wie durch verschiedene Kalksalze Ersatz finden können, und wenn es sich nur hierum, nicht zugleich um die aus den alkalischen Eigenschaften des Kalkes sich herleitenden besonderen Wirkungen handelt, wird man sich rücksichtlich der in einem concreten Falle zu wählenden Calciumverbindung für diejenige zu entscheiden haben, welche unter den gegebenen Umständen am wohlfeilsten zu haben und dem Boden einzuverleiben ist. Die landwirthschaftlichen Culturgewächse verlangen aber nicht nur den zu ihrer eigentlichen Ernährung nöthigen Kalk, sondern zugleich dasjenige Quantum von kohlensaurem Calcium im Boden, welches genügt, dem Auftreten der aus den verwesenden organischen Bodengemengtheilen hervorgehenden sauren Beschaffenheit des Bodens vorzubeugen. Hat sich ein Mangel an kohlensaurem Calcium eingestellt, erkennbar an dem Nachlassen der Fruchtbarkeit des Bodens und an dem Ueberhandnehmen der Unkräuter, denen jene saure Beschaffenheit zusagt oder unschädlich ist, so muß demselben unter allen Umständen abgeholfen werden; dies geschieht in der Regel durch Mergel; wo aber letzterer oder eine andere den mechanischen Eigenschaften nach die leichtere und gleichmäßigere Vertheilung von kohlensaurem Calcium im Boden gestattende Form des kohlensauren Calciums nicht disponibel ist, muß auf andere Weise die entsprechende Abhülfe geleistet werden; ob dies nun durch irgend andere basische Stoffe zu erreichen sei, ist ohne praktische Bedeutung, wenn die betreffenden Stoffe entweder zu theuer sind oder auf irgend eine Weise schädliche Nebenwirkungen, etwa durch Ueberladung des Bodens mit leicht löslichen Salzen, durch ein den Pflanzen unzuträglich großes Maß von alkalischer Beschaffenheit u. dgl. hervorbringen. Von allen Surrogaten des pulverförmigen kohlensauren Calciums oder der an solchem reichen Erdgemische (Mergel, Torfasche 2c.) empfiehlt sich zur Entsäuerung des Bodens nur der gebrannte Kalk, da derselbe zu Staub gelöscht sich leicht und gleichmäßig im Boden zertheilen läßt und überhaupt

diejenigen Bedingungen darbietet, welche hier wesentlich in Betracht kommen. Wollte man da, wo es an Mergel oder pulverförmigem kohlensaurem Calcium fehlt, aber dichter Kalkstein disponibel ist, letzteren durch mechanische Zerkleinerungsmittel in den hinreichend pulverisirten Zustand versetzen, so würde sich in vielen, vielleicht den meisten Fällen die Kostenberechnung dafür gegenüber dem Brennen der Kalksteine resp. dem Ankauf gebrannten Kalkes zu Gunsten des letzteren herausstellen. Selbstverständlich wird man die sich etwa darbietende Gelegenheit, den durch schlechte Aufbewahrung oder überhaupt unabsichtlich zu Staub gelöschten Kalk, welcher in benachbarten oder eigenen Kalkbrennereien abfällt und zur Mörtelbereitung untauglich geworden ist, wohlfeil zu erhalten, resp. sich zu berechnen, für die landwirthschaftliche Verwendung nicht ungenutzt lassen. Um über die Menge von Kalk, da wo das Düngen damit die Mergelung ersetzen soll, den nöthigen Anhalt zu haben, ist Folgendes in Betracht zu ziehen: Im großen Durchschnitt dürfen wir den Gehalt des Mergels (es gilt dies wenigstens für die Diluvialmergel der großen norddeutschen Ebene) an kohlensaurem Calcium nicht höher als 10 Procent (das darin enthaltene Calciumoxyd also zu 5, 6) veranschlagen; nehmen wir nun ferner den Gehalt der Kalksteine an kohlensaurem Calcium durchschnittlich zu 90 Procent an, woraus sich der Kalkgehalt des gebrannten Kalkes zu etwas über 78 Procent berechnet, so sind nach dem Gehalte an Calciumoxyd 14 Gewichtstheile Mergel einem Gewichtstheile gebrannten Kalkes gleichzustellen, es würde also, wenn man zu einer auf 15 bis 20 Jahre ausreichenden Mergelung gegen 100000 Pfd. Mergel auf die Hektare annimmt, das Aequivalent an Kalk in runder Summe 7000 Pfd. betragen, oder es würden, wenn die Wirkung der Kalkdüngung nur auf 4 Jahre ausreichen soll, 1750 Pfd. Kalk pro Hektare erforderlich sein. Wird diese Menge mit der Ackerkrume bis auf 6 Zoll Tiefe gleichmäßig vermischt, so läßt sich annehmen, daß der ganze Kalk schon in kürzester Zeit, jedenfalls früher als eingreifende chemische Einwirkungen desselben auf den Boden möglich sind, zu kohlensaurem Calcium geworden sein werde; es ist ein Verhältniß von 1 Theil Kalk auf ungefähr 3000 Bodenmasse, und diese braucht nur ein einziges Mal auf den ihrer wasserhaltenden Kraft entsprechenden Grad durchnäßt zu sein, um dem Kalke die zu seiner vollständigen Auflösung erforderliche Menge Wasser darzubieten und denselben auf diese Weise in den für die Umwandlung in kohlensaures Calcium günstigsten Zustand zu versetzen. Soll der Kalk die ätzende Eigenschaft, welche er vor dem kohlensauren Calcium voraus hat, im Boden zur Geltung bringen, so wird dies entweder nur nach Maßgabe des Obwaltens der Bedingungen geschehen können, wodurch seiner beschleunigten Umwandlung in kohlensaures Calcium vorgebeugt wird, oder es wird sich auf die unmittelbar nach dem Mischen des Kalkes mit dem Boden sich vollziehenden chemischen Vorgänge beschränken. Bei genauer Erwägung dieser Verhältnisse kommen wir zu dem Resultate, daß manche von den Erwartungen, welche man von der Kalkdüngung gehegt hat, unbegründet oder übertrieben waren, namentlich alle diejenigen, welche von der Voraussetzung ausgehen, daß der Kalk im Boden

hinreichend lange ätzend bleibe, um aus dem Feldspath Kali frei zu machen und überhaupt auf die schwerzersetzbaren Mineralgemengtheile des Bodens in ähnlicher Weise zu wirken wie es geschieht, wenn er mit dem Pulver derselben und bei Gegenwart von Wasser unter Luftabschluß längere Zeit in Berührung ist. Dagegen läßt sich recht wohl annehmen, daß manche die chemischen Verhältnisse des Bodens vortheilhaft abändernde Wirkungen des Kalkes unmittelbar nach seinem Aufbringen, also bevor eine Bindung durch Kohlensäure stattfinden konnte, eintreten; bei dem Versuche, dies an Beispielen näher zu erörtern, müssen wir uns gestehen, daß wir nur wenig Concretes und ganz Bestimmtes aussagen, vielmehr nur an einiges Allgemeine von Zersetzung löslicher Eisen- und Thonerde-Salze, gerbstoffartiger und anderer organischer Stoffe, von Anregung und Beschleunigung des Verwesungsprocesses u. s. w. erinnern können, und es drängt sich dabei immer wieder die Frage auf: ob nicht das kohlensaure Calcium in gleichem Sinne und wenn auch langsamer, doch zu demselben praktischen Resultat führend wirken könne. Jedenfalls werden wir überall da, wo es sich um Erzielung eines schnellen und eines aus den stark alkalischen Eigenschaften des Kalkes sich herleitenden energischeren Effectes handelt, dem Aetzkalk unter den Bodenverbesserungsmitteln die ihm gebührende Werthschätzung auch ferner nicht versagen. Von entschiedenerem und größerem Nutzen ist uns der Kalk bei der Compostbereitung, bei der Verwerthung von schwerer verweslichen Modererden und in allen sonstigen Fällen, wo vegetabilische und animalische Stoffe oder Stoffgemische zu schneller Zersetzung und in den Zustand gebracht werden sollen, welcher sie für den Düngungszweck am geeignetsten erscheinen läßt. Dabei leistet er uns zugleich den in vielen Fällen wichtigen Nebendienst der auf der Absorption von Schwefelwasserstoff und anderer stinkender Fäulnißgase beruhenden Desinficirung. Der Stickstoffverlust in Form von Ammoniak, welches der Kalk frei macht und zur Verflüchtigung bringt, überwiegt nur dann die durch die Kalkbeimischung bedingten Vortheile und Annehmlichkeiten, wenn ein erheblicher Theil des Stickstoffs schon in der Verbindungsform eines Ammoniaksalzes vorhanden war, z. B. beim Guano, in gefaultem Harn u. dgl.; ist dies aber nicht der Fall, so hat der Kalkzusatz im Allgemeinen weniger Bedenken, als vielfach geäußert sind, da aus Hornsubstanz, Albuminaten und anderen hierbei in Betracht kommenden stickstoffhaltigen organischen Verbindungen entweder überhaupt nur ein Theil des Stickstoffs als Ammoniak auftritt, oder dieses gleich bei seinem Entstehen durch mechanisch absorbirende Körper, später durch Uebergang in Salpetersäure 2c. vor Verflüchtigung geschützt ist.

Es ist hier noch eine eigenthümliche mechanische Wirkung des Kalkes auf erdige Stoffe, besonders den Thon, zu erwähnen, welche mit den interessanten Klärungs- und Sedimentirerscheinungen zusammenhängt. Rührt man eine lehmige Erde mit Wasser an, so bedarf es eines nur äußerst geringen Zusatzes von Kalkwasser, einem Quantum von höchstens 1 Theil gelösten Kalkes auf 10,000 Gewichtstheile aufgeschlämmter Erde entsprechend, um zu bewirken, daß nach dem Umschütteln des Gemenges

sofort eine Klärung in der Masse eintritt, indem die lehmigen Gemengtheile der Erde sich flockig zusammenballen und in dem klarwerdenden Wasser sich niedersenken, während ohne Mitwirkung des Kalkwassers das Gemisch lange trübe geblieben wäre. Der Kalk übt hierbei eine ähnliche mechanische Wirkung wie auch manche andere Stoffe, z. B. Leimlösung, kohlensaures Ammonium, Alaun und andere Salze. Die aus dem geklärten Gemische sich niedersenkenden flockigen Massen bilden einen Bodensatz, welcher weit voluminöser ist als der, wo kein Klärmittel wirksam war, läßt sich auch entsprechend leicht wieder aufrühren und filtriren. Ohne auf die technische Verwerthung dieses Verhaltens, z. B. bei der Behandlung des zur Ziegelfabrikation und ähnlichen Verwendungen bestimmten Thons näher einzugehen, soll hier nur noch aufmerksam gemacht werden auf das bei den bisherigen Studien der mechanischen Verhältnisse des Bodens unbeachtet gebliebene Verhalten, welches die mit Kalkwasser sedimentirten Erden beim Austrocknen zeigen: findet dieses nämlich so statt, daß die Erde dabei nicht gerührt wird, so zeigt dieselbe nach dem Trocknen einen um so größeren Grad von Lockerheit oder Mürbigkeit im Gegensatze zu dem Verhalten, was dieselbe aus reinem Wasser abgesetzte Erde darbietet, je mehr der Thon darin prävalirt. Ebenso zeigt sich auch beim Uebergießen von Thon, welcher durch Austrocknen aus dem nassen Zustande zu einer festen Masse erhärtet war, ein deutlich hervortretender Unterschied, je nachdem das Durchnässen mit reinem Wasser oder mit Kalkwasser geschieht; er wird durch letzteres in ein Aggregat von krümlichen und bröcklichen Partikelchen zertheilt und behält, wenn man ihn wieder trocknen läßt, diese aufgelockerte Beschaffenheit, ähnlich wie wenn der Frost darauf gewirkt hätte. Es erscheint hiernach wohl der Mühe werth, weitere Beobachtungen und Versuche darüber zu machen, wie man bei der Bearbeitung schweren Lehm- und Thonbodens Kalk mitwirken lassen müsse, um die für die Cultur solcher Erden so höchst wichtige Krümelung zu erreichen.

Unter den den Landwirth interessirenden Nutzungen des Kalkes darf endlich diejenige nicht unbeachtet bleiben, welche sich aus seiner ertödtenden Wirkung auf schädliche Pflanzen und Thiere herleitet; es gehört dahin das Bestäuben der von Schnecken, gewissen Raupenarten und anderem Ungeziefer heimgesuchten Culturgewächse mit Mehlkalk, ebenso die Anwendung des letzteren oder auch einer dünnen Kalkmilch zur Zerstörung parasitischer Pilze.

Die Verbindungen des Calciums mit Schwefel und den Halogenen.

§. 262. Einfach-Schwefelcalcium, CaS, ist ein in der Natur sich häufig bildendes Produkt der durch Berührung mit faulenden organischen Stoffen bei Abschluß der Luft vor sich gehenden Zersetzung des schwefelsauren Calciums, gehört also auch zu den Gemengtheilen des Stoffgemisches, welches aus mit Gyps versetzten Düngergemischen entsteht, wenn diese jenen Bedingungen unterworfen waren. Die Reduction des

Gypses zu Einfach-Schwefelcalcium geschieht auch durch heftiges Glühen desselben mit Kohle in einem bedeckten Tiegel; es ist dies eins von den Mitteln, die Verbindung rein und in trockner Form zu erhalten. Partiell findet derselbe Vorgang statt beim gewöhnlichen Verbrennen von gypshaltigem Torf oder Moder; dies ist insofern von Interesse, als der Schwefelcalciumgehalt der Asche solcher Körper, erkennbar an der Schwefelwasserstoffentwickelung beim Anhauchen und noch mehr beim Uebergießen mit einer Säure, uns auf ihren Gypsgehalt aufmerksam macht und zu Versuchen der Benutzung des betreffenden Moders oder seiner Asche als Düngungsmittel einladet, besonders in den Fällen, wo eine Gypsdüngung indicirt erscheint; umgekehrt darf man erwarten, daß da, wo mit solchen Modern oder Aschen gedüngt war, das Aufbringen von Gyps erfolglos sein werde. — Durch Glühen eines innigen Gemenges gleicher Theile Aetzkalk und Schwefel in einem verschlossenen Tiegel erhält man die Kalkschwefelleber, ein Gemenge von Einfach-Schwefelcalcium mit schwefelsaurem Calcium und Calciumpolysulfiden. Das Schwefelcalcium ist eine röthlich- oder gelblichweiße zerreibliche, unschmelzbare, in trockner Luft sich nicht verändernde, an feuchter und kohlensäurehaltiger Luft etwas Schwefelwasserstoff entwickelnde, hepatisch schmeckende Substanz und gehört zu den Körpern, welche, von der Sonne bestrahlt, einige Zeit ein phosphorisches Licht entwickeln (Canton's Phosphor). Wiederholt mit viel Wasser gekocht, zerfällt es langsam in sich lösendes Calciumhydrosulfid und Kalkhydrat. Ersteres, $Ca(SH)^2$ erhält man auch als wässerige Lösung durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, worin Kalkhydrat oder Schwefelcalcium angerührt ist; die farblose Lösung schmeckt scharf bitter und hepatisch, reagirt alkalisch und wirkt erweichend auf das thierische Haar, woraus sich die Anwendbarkeit des Gaskalkes, d. i. der Kalkmilch, welche zur Reinigung des Steinkohlengases von Schwefelwasserstoff gedient hat, zur Enthaarung der Felle herleitet; die Lösung läßt sich im Vacuum oder in einer Wasserstoffatmosphäre eindampfen, die Verbindung zersetzt sich aber zuletzt in entweichendes Schwefelwasserstoffgas und Schwefelcalcium. Soll Kalk zur Absorption von Schwefelwasserstoff dienen, so zeigt sich ein Gemenge von Kalkhydrat mit schwefelsaurem Natrium wirksamer als wässeriges Kalkhydrat; es bildet sich in jenem Gemenge Calciumhydrosulfid und schwefelsaures Calcium.

Kocht man Kalkhydrat längere Zeit mit Schwefel, so erhält man eine gelb gefärbte Lösung von Calciumpolysulfiden und unterschwefligsaurem Calcium. Durch Einwirkung von Säuren sowie von atmosphärischer Luft wird diese Lösung zersetzt unter Abscheidung von Schwefel in sehr feinvertheilter Form (Schwefelmilch). Dies Verhalten dieser Lösung kann man benutzen, um Pflanzenoberflächen auf zweckmäßige Weise mit einer fest anhaftenden Schicht von Schwefel zu überziehen, und dadurch Milben, desgleichen manche parasitische Pilze zu zerstören oder die betreffenden Pflanzen vor der durch solche Organismen verursachten Erkrankung zu schützen. An Topfgewächsen erzielte günstige

Erfahrungen lassen vermuthen, daß bei Anwendung eines geeigneteren Verfahrens sich auch im Großen günstige Erfolge erzielen lassen werden.

§. 263. **Chlorcalcium**, $CaCl_2$. In wässeriger Lösung kommt Chlorcalcium nicht selten als Bestandtheil von Sool- und andern Quellwässern vor; da es bei der Verdampfung der Soolwässer zum Zwecke der Kochsalzgewinnung gelöst bleibt, so ist der Chlorcalciumgehalt der Mutterlauge aus solchen Soolen relativ zum ursprünglichen Gesammtgehalte an Chlorverbindungen sehr gesteigert; es giebt aber auch Soolwässer ohne Chlorcalcium, und lassen sich die Soolen überhaupt je nach ihrem Gehalte oder Nichtgehalte daran in zwei große Gruppen theilen. Das Meerwasser gehört zu den kein Chlorcalcium enthaltenden salinischen Wässern; es ist wenigstens angemessen, bei der Berechnung der in dem Meerwasser analytisch bestimmten Salzbestandtheile das gesammte Calcium als schwefelsaures Calcium und zum Theil als kohlensaures Calcium in Rechnung zu stellen. Aus dem Umstande, daß die aus manchen Gebirgsarten, z. B. Feldsteinporphyren und Graniten, hervorkommenden Quellen oder auch die künstlich bereiteten wässerigen Auszüge des pulverisirten Gesteins Chlorcalcium enthalten, darf man auf das Präformirtsein desselben in der betreffenden Gebirgsart schließen. Zu den Mineralien, welche es chemisch gebunden und dadurch in unlösliche Form gebracht enthalten, gehört der Apatit, worüber beim phosphorsauren Calcium das Nähere angegeben sein wird. Eingesprengt kommt Chlorcalcium nicht selten im Steinsalz und manchen Gypsarten vor. Von der Bildung von Chlorcalcium im Zusammenhange mit derjenigen des kohlensauren Natriums in feuchten Mauern, wo unter Mitwirkung gewisser äußerer Bedingungen das Kochsalz aus den zur Mörtelbereitung verwendeten Materialien oder aus der capillar emporsteigenden Bodenfeuchtigkeit sich mit dem Mörtelkalke in entsprechender Weise umsetzt, ist schon früher die Rede gewesen. Da ähnliche Bedingungen auch im gewöhnlichen Boden obwalten können, so ist es denkbar, daß Chlorcalcium ein Bestandtheil mancher Ackererden sei, und sein natürliches Vorkommen in Verbindung mit phosphorsaurem Calcium erinnert uns zugleich daran, daß im Boden solche apatitartige Verbindungen gleichfalls auftreten mögen.

Das zu verschiedenen praktischen Verwendungen dienende Chlorcalcium gewinnt man durch Verdampfen der Lösung, welche man von der Darstellung der Kohlensäure aus kohlensaurem Calcium und wässeriger Salzsäure erhält, oder als Nebenprodukt von der Bereitung des ätzenden und kohlensauren Ammoniums. Wird Aetzkalk in Chlorgas erhitzt, so wird dieses gebunden und auf 2 Volumina des verschwundenen Chlors wird 1 Vol. Sauerstoff frei. Salzsäuregas wird von erhitztem Kalk begierig und unter Wärmeentwickelung absorbirt, es bilden sich Chlorcalcium und Wasser. Beim Auftröpfeln starker wässeriger Salzsäure auf Aetzkalk beobachtet man im Dunkeln schwache Lichtentwickelung.

Im trocknen Zustande ist das Chlorcalcium eine weiße, bei Rothglühhitze schmelzende, nach dem Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande durchscheinende krystallinische Masse; vom Sonnenlichte bestrahlt wird es für kurze Zeit schwach leuchtend (Homberg's Phosphor); beim Glühen

an der Luft zersetzt sich ein kleiner Theil desselben mit dem atmosphärischen Wasserdampf, so daß Salzsäure entweicht und Kalk gebildet wird, welcher dem Chlorcalcium beigemengt bleibt; bei reichlicherem Zutritt von Wasserdampf zu erhitztem Chlorcalcium ist die Zersetzung bedeutend. Das Chlorcalcium hat große Neigung, Wasser anzuziehen; mit Wasser zusammengebracht erwärmt es sich; Gasen, mit denen es in Berührung ist, entzieht es den Wasserdampf und dient hierdurch dem experimentirenden Chemiker als ein ausgezeichnetes Mittel, Gase zu trocknen, ebenso das bei gewissen chemischen Processen auftretende Wasser so zu binden, daß es vermöge der Gewichtsvermehrung des Chlorcalciumrohrs, durch welches die wasserhaltigen Produkte hindurchgeleitet wurden, quantitativ bestimmt werden kann. Der freien Luft ausgesetzt wird es durch Wasseranziehung schnell feucht und zerfließt alsbald; feste Gegenstände mit seiner Lösung befeuchtet erhalten sich an der Luft feucht; aus mit Wasserdampf gesättigter Luft absorbirt selbst die Lösung noch viel Wasser. Auch in Alkohol ist das Chlorcalcium leicht löslich. Der Geschmack ist bitterlich herbe.

Aus der bis zur Syrupsconsistenz in der Wärme abgedampften Lösung krystallisirt das Chlorcalcium beim Erkalten mit 6 Molekülen (49,333 Procent) Wasser, $Ca\,Cl_2 + 6\,H_2\,O$, in gestreiften sechsseitigen Säulen; dieses krystallisirte Chlorcalcium, so benannt im Gegensatze zu dem entwässerten, schmilzt bei mäßigem Erwärmen (29°); im Vacuum über Schwefelsäure verliert es schon bei 25° $^2/_3$ seines Wassers und wird dadurch zu einer undurchsichtigen kalkähnlich aussehenden Masse. Beim Erhitzen an der Luft bis 200° entweicht dieselbe Menge von Wasser; die rückständige trockne porös aussehende Verbindung verliert bei stärkerem Erhitzen, jedoch noch vor dem Schmelzen, unter starkem Aufblähen alles Wasser, und ist in dieser Form wegen der großen Lockerheit besonders geeignet, Gase auszutrocknen. Zu seiner Auflösung braucht das krystallisirte Chlorcalcium bei 0° die Hälfte, bei 16° nur $^1/_4$ seines Gewichtes Wasser; beim Auflösen beobachtet man Wärmebindung; dieselbe ist beim Mischen krystallisirten Chlorcalciums mit Schnee sehr bedeutend (bis — 48°) und giebt ein ausgezeichnetes Mittel zur Hervorbringung niedriger Temperaturgrade.

Zu eigentlich landwirthschaftlicher Verwendung kommt reines Chlorcalcium nicht, wohl aber ist die Gegenwart des Salzes in anderen diesem Zwecke dienenden Salzgemischen, z. B. in unreinem Kochsalz oder noch mehr in Soolmutterlaugen und den aus solchen Laugen dargestellten Düngsalzen, beachtenswerth; seine Gegenwart (neben der von Chlormagnesium) im Kochsalz bedingt, daß dieses an der Luft feucht wird und daß es bitterlich schmeckt, daher z. B. zum Salzen feiner Butter nicht zu empfehlen ist. In Düngergemischen kann das Chlorcalcium ähnlich dem Gyps zur Bindung von kohlensaurem Ammonium wirken; eine direct nachtheilige Wirkung auf die Pflanzen ist von ihm weniger als von Chlormagnesium zu befürchten.

§. 264. Fluorcalcium, Flußspath, $Ca\,Fl_2$. Ueber das Vorkommen dieser Verbindung in der unorganischen und organischen Natur

ist das Nöthige schon beim Fluor erwähnt. Als Mineral tritt sie entweder in deutlich krystallinischer Gestalt (als Würfel oder in Uebergängen von dieser zu anderen Formen des regulären Krystallsystems), oder in derben, bald dicht, bald locker aggregirten Massen auf. Die Krystalle sind im reinsten Zustande farblos, durchscheinend, glasglänzend; gewöhnlich sind sie mehr oder minder violett oder bläulich, grünlich, gelblich, röthlich, auch wohl dunkel gefärbt. Spec. Gewicht = 3,15. In der Hitze des Porzellanofenfeuers schmilzt der Flußspath und erstarrt beim Erkalten als oktaëdrisch-krystallinische Masse von dem ursprünglichen spec. Gewicht; Zusatz von Gyps, ebenso Schwerspath, erhöht die Schmelzbarkeit; letzteres erinnert daran, daß er als Zuschlag beim Schmelzen von manchen Erzen als Flußmittel dient; im Gemenge mit Gyps und Schwerspath dient er zu der Emailmasse für eiserne Kochgeschirre. Ein hirsekorngroßes Stück Flußspath läßt sich vor dem Löthrohr zu einer klaren Perle schmelzen, zersetzt sich aber bei fortgesetztem Erhitzen durch die Einwirkung des Wasserdampfes allmälig so, daß Flußsäure entweicht und Kalk zurückbleibt. War der Flußspath von der Sonne bestrahlt oder mäßig erhitzt, so phosphorescirt er einige Zeit; die durch stärkeres oder öfteres Erhitzen verloren gegangene Fähigkeit, durch Wärme phosphorisch zu werden, erlangt er durch Insolation wieder. In Wasser ist der Flußspath unlöslich, dagegen löst er sich in wässerigen Säuren: mit kalter Schwefelsäure giebt er, vorausgesetzt, daß er frei von Kieselerde ist, eine durchsichtige fadenziehende Flüssigkeit, in welcher erst beim Erwärmen auf 40° die mit Fluorwasserstoffsäureentwickelung verbundene Zersetzung eintritt; auch concentrirte wässerige Salzsäure und Salpetersäure lösen ihn, jedoch ohne daß die Lösung zähe erscheint; aus den kalten Lösungen in Säuren scheidet Wasser das Fluorcalcium wieder ab, da verdünnte Säuren nicht oder nur wenig lösend wirken. Leichter löslich in verdünnten Säuren (nicht in Essigsäure) ist das auf nassem Wege gefällte amorphe Fluorcalcium, welches man erhält durch Vermischen eines gelösten Kalksalzes mit der Lösung von Fluorkalium oder einer ähnlichen Verbindung; der so entstehende Niederschlag ist eine durchscheinende opalisirende Gallerte, welche sich, weil sie das Filter verstopft, schwer filtriren läßt. Auch das durch Zusatz von wässeriger Flußsäure zu der concentrirten Lösung eines Calciumsalzes flockig gefällte Fluorcalcium ist amorph, dagegen das durch Behandeln von frisch gefälltem kohlensaurem Calcium mit wässeriger Flußsäure sich bildende ein körnig krystallinisches Pulver.

Verbindungen des Calciums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

§. 265. **Kohlensaures Calcium, kohlensaurer Kalk**, $CO_3\,Ca$. An der Zusammensetzung der festen Erdrinde hat das kohlensaure Calcium einen hervorragenden Antheil; die Hauptmasse ganzer Gebirgszüge und Länder besteht daraus; außerdem sind die ursprünglichen Kalksteingebirge vielfach in Katastrophen mechanischer Zertrümmerung und Fortfluthung

anderweitiger Gebirgsmassen mit hineingezogen, ihre Trümmer haben sich den steinigen, sandigen und erdigen Ablagerungen, welche den fruchtbaren Boden und Untergrund großer Länderstriche ausmachen, beigemischt, oder es sind ähnliche Gemenge auf ruhigerem Wege gebildet, wie wir dies z. B. noch fortgesetzt an der Grenze verwitternder Kalksteingebirge sehen, deren Brocken sich einfach durch Niederfallen der umgebenden Erdmasse beimischen; auch hat von jeher die Löslichkeit des kohlensauren Calciums in Wasser zu seiner Verbreitung von dem ursprünglichen Lagerungsorte aus und zur Bildung neuer Ablagerungen erdiger und steiniger Massen, welche zum größeren oder kleineren Theile daraus bestehen, im weitesten Umfange gewirkt.

Die in der Natur vorkommenden Formen des kohlensauren Calciums lassen sich nach verschiedenen Eintheilungsprincipien in eine große Zahl von Gruppen und Unterabtheilungen bringen. Zunächst ist eine Verschiedenheit bedingt durch die zweierlei Krystallformen, die kalkspathartige und die arragonitische, und außerdem die amorphe Modification, in welcher das kohlensaure Calcium auftritt; ferner kommt wesentlich in Betracht, ob und wie organische Gebilde mit ihren kalkigen Organtheilen und deren Fragmenten bei der Entstehung der natürlichen Formen des kohlensauren Calciums mitgewirkt haben oder nicht; die versteinerungsführenden Kalksteine können wiederum von sehr verschiedener Aggregat- und sonstiger Beschaffenheit sein, je nach der Größe und Gestaltung des Minerals, welches durch seinen ursprünglichen Gehalt an kohlensaurem Calcium die Grundmasse ausmachte; ob es Conchylien, Korallen, Polythalamien ꝛc. waren, ferner je nachdem die kalkigen Reste der Organismen in lockerer Anwendung zusammengehäuft blieben oder die Höhlungen und Zwischenräume mehr oder minder mit krystallinischem kohlensaurem Calcium, welches sich aus wässeriger Lösung abschied, ausgefüllt wurden; selbstverständlich leiten sich aus der Menge und Beschaffenheit der den versteinerungsführenden sowohl wie versteinerungsleeren kohlensauren Kalk begleitenden Stoffe und der Art und Weise, wie sie zur mehr oder minder innigen Mengung mit ihm gelangten, noch weitere Eintheilungsprincipien der natürlichen Formen desselben her. Ohne uns näher auf diese Verschiedenheiten einzulassen, sei hier nur noch über die Vertheilung des kohlensauren Calciums auf die verschiedenen Gebirgsformationen Einiges erwähnt. Zu den ältesten Gebilden des Erdkörpers, deren Ursprung theils dem Alter nach über die Zeit des ersten Auftretens organischer Schöpfung hinausliegt, theils als Produkt feuriger Eruption angesehen wird, gehört der Urkalk oder körnige Kalkstein, auch weißer Marmor genannt; er bildet Lager und Gänge hauptsächlich im Gneiß, aber auch im Glimmerschiefer und anderen älteren Gebirgsarten, und erscheint als derbe Masse von körnig blättriger bis höchst feinkörniger Struktur; ebenso wie andere Marmorarten läßt er sich ansehen als zwischenraumloses Aggregat kleiner dicht verwachsener Kalkspathkrystalle, verhält sich also zu freiliegenden allseitig ausgebildeten Kalkspathkrystallen etwa wie Hutzucker zum Candis; die durch ihre Anwendung als Statuenmaterial berühmten Marmorarten (von Carrara, Naxos ꝛc.) sind rein

weiß, etwas durchscheinend, es kommen aber auch vermöge der Gegenwart von Eisenoxyd und anderen färbenden Beimengungen röthliche, bläuliche, grünliche und graue Varietäten vor; häufig sind den Kalksteinen im Urgneiß krystallinische Silicate und andere Mineralien, u. a. auch Graphit, beigemengt. Ein besonderes agronomisches Interesse bietet dieser Kalkstein schon wegen seines beschränkten Vorkommens und wegen des Widerstandes, welchen er verwitternden Einflüssen entgegenstellt, nicht dar. — Die Kalksteine der Uebergangsformation zeigen in der Reinheit und dem Aggregatverhalten große Mannigfaltigkeit; es sind darin viele Formen des gemeinen Kalksteins, der Schieferkalksteine, minder häufig Kalkthonschiefer und körniger Kalkstein vertreten. Unter den gemeinen Kalksteinen dieser Formationen zeichnen sich manche durch dichte und feinkörnige Beschaffenheit in Verbindung mit bunter Farbenzeichnung aus; sie heißen dann gewöhnlicher Marmor und dienen wegen dieser Färbung und wegen der Politurfähigkeit vielfach zu architektonischen Ornamenten oder andern Kunstwerken; die geaderte (marmorirte) Zeichnung ist häufig durch feine Streifen weißen oder gefärbten Kalkspathes, von denen die Masse durchzogen ist, bedingt; die dunkelgraue und schwärzliche Färbung ist gewöhnlich durch eingemengte bituminöse Stoffe bedingt, deren Gegenwart man durch den Geruch beim Erwärmen und daran erkennt, daß die Farbe beim Glühen in der Luft verschwindet; anderweitige Färbungen sind durch Eisenoxyd oder sonstige, das kohlensaure Calcium begleitende Beimengungen bedingt. Die Schieferkalksteine dieser Formation verdanken ihre eigenthümliche geschichtete Struktur dem Durchzogensein von Thonschiefer; durch die Verschiedenheit der Färbung des letzteren von der des eigentlichen Kalksteins, welcher in die schiefrige Grundmasse gewissermaßen eingeflochten ist, ist die an ihnen nicht selten besonders schön hervortretende Marmorzeichnung bedingt. Die Einschlüsse organischer Reste in den Uebergangskalksteinen betreffend, sind außer den vielen der Formation eigenthümlichen Conchylien besonders Korallen und Crinoïdenreste zu nennen, aus denen manche dieser Kalksteine fast ausschließlich bestehen. Die gewöhnliche Lagerungsform der Uebergangskalksteine ist in Stöcken und Lagern von meistens kleineren Dimensionen und alsdann reihenförmig angeordnet oder vertheilt, oder auch in weit ausgedehnten Schichtensystemen. Wenn auch die Uebergangskalksteine in der Regel zu fest und derb sind, als daß sie zur Verwitterung, also zur Bildung fruchtbaren Bodens geneigt oder zu landwirthschaftlichen Meliorationszwecken geeignet wären, so kommen doch als Zwischenlager der eigentlichen Kalksteinschichten nicht selten Mergel und Mergelschiefer vor, denen eine ihrem mechanischen Verhalten entsprechende Bedeutung nach jener Beziehung beizulegen ist. — Der Steinkohlenformation eigenthümlich ist eine besondere außerordentlich verbreitet und in großer Mächtigkeit auftretende Art von Kalkstein, welcher nach diesem Vorkommen Kohlenkalkstein oder auch, weil er in mehreren Gegenden Englands sich zu bedeutenden Bergketten erhebt, Bergkalkstein heißt; er ist gewöhnlich dunkelgrau aber auch gelb oder röthlich gefärbt, meistens von derber oder krystallinisch körniger Aggregation, häufig stark bituminös,

von Kalkspathadern durchzogen, auch oft mit thonigen Gemischen imprägnirt. — Ziemlich ausgedehnte, obschon im Allgemeinen nicht mächtige Lager von Kalkstein kommen ferner in der Formation des Rothliegenden vor; dieselben sind meistens derb, von grauer oder röthlichgrauer Färbung und gewöhnlich frei von organischen Ueberresten. — Die Zechsteinformation (in Thüringen reich vertreten) enthält in ihrer untern Abtheilung als vorwaltendes Glied einen dichten, festen, etwas thonigen und bituminösen graugefärbten und deutlich geschichteten Kalkstein von 15 bis 20 und mehr Fuß Mächtigkeit, in der obern Abtheilung die sogenannte Rauhwacke, einen meistens grau gefärbten, durch verschiedene Grade der Festigkeit ausgezeichneten, gewöhnlich viel kohlensaures Magnesium enthaltenden Kalkstein. — Besonders reich an Kalksteinen ist die im mittlern Deutschland, auch im östlichen und südlichen Frankreich und andern mitteleuropäischen Ländern vertretene Triasformation, und unter ihren drei Gliedern wiederum vorzugsweise der Muschelkalk, dessen unterste Schicht vorzugsweise aus sogenanntem Wellenkalk, die oberste aus Hauptmuschelkalk besteht; die Kalksteinmassen von beiderlei Schichten sind meistens grau gefärbt, mit Mergel durchschichtet und sowohl wegen der abwechselnd erdigen und derben Struktur als wegen ihres Gehaltes an thonigen Einmengungen mehr oder minder zum Verwittern, also zum Zerfallen in erdige Massen und zur Mengung mit solchen disponirt; die mergeligen Zwischenlagen des Muschelkalks dehnen sich nicht selten zu ganzen Schichtensystemen von Mergel oder Mergelschiefer aus, bei einzelnen solcher Mergel steigt der Gehalt an kohlensaurem Magnesium bis 40, an kohlensaurem Eisenoxydul bis 4 Procent. Für das dritte von den Gliedern der Triasformation, die Keuperformation, ist besonders charakteristisch eine große Mannigfaltigkeit von theils bläulichrothen, theils grünlichen, gelben, grauen, bläulichen und braunen Thon- und Steinmergeln. Diese Keupermergel sind zwar im Allgemeinen nur arm an kohlensaurem Calcium, der Gehalt an letzterem steigt aber nicht selten hoch genug, um sie zur Melioration der Felder geeignet zu machen (über Begriff und landwirthschaftliche Bedeutung des Mergels überhaupt vgl. weiter unten). — Die in der Uebereinanderschichtung der sedimentären Gebirge auf die Trias folgende Liasformation, der Ausdehnung nach viel bedeutender als jene, und gleichfalls sich durch viele mitteleuropäische Länderstriche erstreckend, besteht in ihrer untersten Abtheilung hauptsächlich aus kalkigen Sand- und Thongesteinen, in der mittleren aus Kalksteinen, in der obersten aus Mergelschiefern und Schieferthonen; die Kalksteine sind meistens dunkelgrau oder bläulichgrau, färben sich an der Luft bräunlich gelb, enthalten mehr oder minder thonige Beimengungen, so daß viele derselben sich zu hydraulischen Mörteln eignen und ebenso wie die Kalksteine des Muschelkalks disponirt sind, unter dem Einflusse der Atmosphärilien zu zerfallen, letzteres um so mehr, da die meist nur dünnen Schichten von Mergelschiefer, Schieferthon oder Mergelthon durchsetzt sind. — Auch in der der Lias sich enganschließenden Juraformation mit ihren verschiedenen Gliedern sind wiederum Kalksteine, Sandsteine und Schieferthone die

hauptsächlich constituirenden Bestandtheile; die Kalksteine zeigen aber in ihrer mechanischen Beschaffenheit und chemischen Zusammensetzung eine zu große Mannigfaltigkeit, als daß dafür ein hervortretender Typus angegeben werden könnte: es wechseln gefärbte und weiße, dichte und lockere, krystallinische, schiefrige und erdige, reine und reich mit Thon ꝛc. gemengte Formen des kohlensauren Calciums; die thonigen Gemische zeigen auch hier mannigfaltige Uebergänge zu den eigentlichen Mergeln und von diesen abwärts bis zu erdigen und schiefrigen Massen, welche nur noch wenig kohlensaures Calcium enthalten. — Die über alle Theile der Erde weit verbreitete Kreideformation ist nach einem wesentlichen und besonders charakteristischem Gliede derselben, der gewöhnlichen weißen Schreibkreide, benannt. Das die Kreide vor den dichten Kalksteinen auszeichnende äußere Verhalten, besonders die lockere Aggregation bei einem gewissen Grade von Cohäsion und die rein weiße Farbe der nicht mit besonderen färbenden Beimischungen verunreinigten Varietäten, erklärt sich dadurch, daß die einzelnen Theile weder krystallinisch noch in ihrer Struktur den Partikelchen thoniger Erdgemische vergleichbar sind, sondern aus runden lamellösen Körnchen bestehen, unter denen sich namentlich zahlreiche Körperreste mikroskopischer kalkschaliger Thiere aus der Klasse der Foraminiferen theils unversehrt erhalten, theils deren Fragmente durch das Mikroskop unterscheiden lassen. Die festen Kalksteine dagegen bestehen, auch wenn die Wahrnehmung mit bloßem Auge keine krystallinische Struktur erkennen läßt, aus dicht ineinander gefügten Theilchen krystallinischen kohlensauren Calciums, welche mit den isomorphen Beimischungen (kohlensaurem Magnesium und kohlensaurem Eisenoxydul) zusammenkrystallisirt sind und sandige, thonige ꝛc. Gemengtheile mechanisch einschließen; Kalkspathkrystalle begleiten allerdings häufig das amorphe kohlensaure Calcium in der Kreide, jedoch meistens nur als untergeordneter, gewissermaßen accessorischer Bestandtheil. Zu den die Kreide, besonders die weißen Varietäten, begleitenden Mineralsubstanzen gehören Feuersteine, und zwar am reichlichsten in der obern Abtheilung der Formation; in den untersten Lagen vermindern sie sich bis zum Verschwinden. Ein allgemein bekanntes Beispiel des Durchschichtetseins der Kreide mit Lagen von Feuersteinen, in Abständen von 5 bis 10 Fuß, ist die schöne Partie an der Ostseite von Rügen bei Stubbenkammer. Das häufige Vorkommen von Feuersteinen in den lehmigen und sandigen Diluvialgebilden deutet darauf, daß zertrümmertes Kreidegebirge an der Entstehung dieser Gebilde betheiligt gewesen ist; findet sich eine entsprechend geringere Menge von kohlensaurem Calcium darin, so ist dies im Laufe der Jahrhunderte durch Auflösung und Auswaschung daraus verschwunden, und nur da, wo die Kreide in relativ vorwaltender Quantität zusammengefluthet war, finden wir noch nesterweise zwischen dem Diluviallehm Lager von kalkreichen Sand- und Lehmgemischen; solche Gemische dienen uns als Düngermergel, womit wir dem benachbarten Boden für das verlorene kohlensaure Calcium wieder Ersatz leisten. Ein Boden, welcher vorwaltend aus Kreide besteht, kann für die Pflanzencultur sehr günstige Bedingungen geben, wie dies z. B. in vielen Gegenden Englands der

Fall ist, er kann aber auch umgekehrt vermöge eines zu geringen Gehaltes an Thon und Sand, bei ungünstiger mechanischer Beschaffenheit der Kreidemasse an und für sich, oder wegen sonstiger Fehler in der Mischung und Aggregation steril sein, wie dies große Landstrecken in der Champagne zeigen.

Zur Kreideformation gehören außer der weißen Kreide noch verschiedene andere kalkreiche Gemische, besonders Mergel und mergelige Kalksteine, zwischen den der Formation eigenthümlichen Sandsteinen und der eigentlichen Kreide als Mittelglieder auftretend; sie haben meistens bläulich- oder gelblich-graue Färbung, feinerdigen Bruch, geringe Härte und sind geneigt, zu glatten linsenförmigen Scherben zu verwittern; als Unterarten derselben unterscheidet man Pläner-Kalk, Kreidemergel, Flammenmergel und Glimmermergel; eingemengt kommen nicht selten reine Kalksteine und kleine Knollen von phosphorsaurem Calcium darin vor, das letztere auch wohl in gleichmäßiger Vertheilung, besonders in den Kreidemergeln, welche dadurch einen wesentlich gesteigerten Werth als Düngungsmittel erhalten. — Die tertiären Formationen sind in einzelnen ihrer Glieder durch große Ausdehnung über weite, ihrer Gestaltung und Zusammensetzung nach den Ackerbau begünstigende Ländermassen ausgezeichnet; unter den darin vorherrschenden, meistens lockern und zerreiblichen, aber auch zum Theil festen und derben Gebirgsarten sind verschiedenerlei Kalksteine und Mergel enthalten, über deren Charakter sich wegen der großen Mannigfaltigkeit nichts Allgemeines sagen läßt, da sie in der Festigkeit und Struktur, sowie in der Zusammensetzung einerseits der Kreide sich nähern, andrerseits bald harte Steinmassen mit vorwaltendem Gehalte an kohlensaurem Calcium bilden, bald letzteres nur als Bindemittel enthalten, durch welches quarzig-sandige oder andere Gesteinsmassen zusammengekittet sind; die Mannigfaltigkeit der einzelnen Bildungen in dieser Formation spricht sich aus in den vielerlei besonderen Bezeichnungen, unter denen die auf kalkige Gesteine bezüglichen sowohl von der Art der darin prävalirenden Versteinerungen als von andern Umständen benannt sind, als: Nummulitenkalk, Grobkalk, Süßwasserkalkstein, Kalk des Leithagebirges (im sogenannten Wiener Becken), Cyrenenmergel, Cerithienkalk, mergelige Molasse ꝛc. — Die Bezeichnung Diluvium und Alluvium für die quaternären und neueren Formationen erinnern schon daran, daß den Massen nach ihr Ursprung sich auf älteres Material bezieht, welches durch Fluthungskatastrophen oder durch ruhigere Wirkungen des Wassers zu neuen Bildungen verwendet ist. In Bezug auf das kohlensaure Calcium, wie dasselbe u. a. aus der Kreide in die diluvialen Lehme und Mergel übergegangen ist, wurde schon bei der Kreideformation eine Andeutung gegeben und ist diese hier noch dahin zu ergänzen, daß solche kalkhaltige Gebilde des Diluviums das kohlensaure Calcium keineswegs nur aus der Kreide entnommen, vielmehr auch andere Kalkgebirge ihren Beitrag dazu geliefert haben. Unter den noch gegenwärtig stattfindenden Gestaltungen der Erdoberfläche sind manche, welche uns über die mit und ohne directe Betheiligung lebender Organismen stattfindenden Vorgänge und Bedingungen der Bildung kalkiger

Erd- und Gesteinsmassen belehren: wir sehen im Meere Korallenbänke entstehen und sich erweitern, in Flußbetten, Seen und Mooren die Schalen von Süßwasserconchylien sich zu ganzen Lagern anhäufen, aus Quellen und anderem Wasser, welches kohlensaures Calcium gelöst enthielt, mannigfaltige Neubildungen dieses Materials entstehen und nennen dergleichen je nach den besonderen dabei obwaltenden Umständen: Kalksinter, Tropfstein, Kalktuff ꝛc.

Das Vorkommen des kohlensauren Calciums in den natürlichen Gewässern ist einer der wichtigsten, diese selbst und ihre vielfachen directen und indirecten Beziehungen zum organischen Leben sowie ihre vielseitigen praktischen Verwendungen betreffenden Umstände. Ueber den Gehalt des Meerwassers an kohlensaurem Calcium weichen die Angaben verschiedener Chemiker bedeutend ab: während in vielen der vorliegenden analytischen Resultate gar kein kohlensaures Calcium aufgeführt ist, erscheint solches von andern Beobachtern mit Bestimmtheit nachgewiesen und in Zahlen ausgedrückt, welche zwischen 0,3 bis über 1 in 10000 Theilen schwanken. Da das kohlensaure Calcium schon an und für sich und noch mehr durch Vermittelung von Kohlensäure etwas löslich ist, so müssen die meisten natürlichen Wässer mehr oder minder davon gelöst enthalten, denn das gänzliche Fehlen desselben in den Gebirgsarten und Erdgemischen, mit welchen jene auf ihrem Verlaufe in Berührung kommen, gehört zu den selteneren Bedingungen. Ueber diesen Ursprung des kohlensauren Calciums in den Quellen belehrt uns jeder Versuch, den wir mit pulverisirten Gebirgsarten oder gewöhnlichen Ackererden und sonstigen natürlichen Erdgemischen anstellen, indem wir dieselben theils bei Abschluß, theils unter Mitwirkung von Kohlensäure mit Wasser extrahiren: die Auszüge enthalten meistens kohlensaures Calcium gelöst, auch wenn dasselbe in dem Erdgemische auf andere Weise nicht direct nachgewiesen werden konnte, und häufig sogar dann, wenn letzteres im angefeuchteten Zustande gegen Lackmuspapier gedrückt saure Reaction zeigte; in ersterer Beziehung darf an die schon älteren berühmten Versuche von Struve erinnert werden, durch welche der Nachweis geliefert wurde, daß durch Einwirkung kohlensäurehaltigen Wassers auf das Pulver von Gebirgsarten, aus denen Mineralwässer entspringen, eine den letzteren im Gehalte von gelösten Salzen ähnliche Lösung erhalten wird: die von einem Basaltpulver auf solche Weise erhaltene Lösung enthielt in 10000 Theilen, je nachdem das Wasser in geringerem oder höherem Grade mit Kohlensäure gesättigt war, 23,2 resp. 33,6 feste Substanz und darin 10,6 resp. 14 kohlensaures Calcium, eine auf gleiche Weise aus Syenit erhaltene Lösung 13,4 resp. 27,2 feste Substanz und darin 5,8 resp. 15,27 kohlensaures Calcium. Die in den Quellwässern enthaltene Menge des kohlensauren Calciums beträgt zwischen 1 und 5 auf 10000 Theile Wasser, steigert sich aber bei einzelnen auf mehr als 25; bei letzteren ist anzunehmen, daß die Löslichkeit einer so großen Menge von kohlensaurem Calcium noch durch andere Ursachen als das bloße Vorhandensein von Kohlensäure unter erhöhtem Druck vermittelt sei. Viele Quellwässer, und zwar selbst solche, welche nicht mehr als 2,5 bis 5 kohlensaures

Calcium in 10000 Th. gelöst enthalten, sind geneigt, dasselbe an festen Oberflächen, mit welchen sie an der freien Luft in Berührung kommen, abzusetzen; sie bewirken hierdurch Inkrustationen und geben Veranlassung zu mannigfaltigen Neubildungen von kohlensaurem Calcium, unter denen sich auch solche befinden, welche in Reinheit, Krystallinität und überhaupt in ihrem Gesammtverhalten den schönsten weißen Marmorarten gleichen. Der Gehalt des Wassers der Flüsse und Landseen an kohlensaurem Calcium steht im Allgemeinen demjenigen der Quellen nach, obschon unter letzteren auch einzelne zu den weichsten (kalkärmsten) Wässern der Erde gehören. — Wie groß die Gesammtmenge des durch die Gewässer fortgeführten und zum großen Theile in das Meer gelangenden kohlensauren Calciums ist, ergiebt sich uns aus einer Berechnung von G. Bischof, wonach dem teutoburger Walde durch die Pader, Lippe &c. jährlich ein Quantum entsprechend einem Würfel von mehr als 100 Fuß Seite entzogen wird; die Soole von Oeynhausen bringt jährlich 18000 Centner oder 10000 Kubikfuß an die Oberfläche.

In der lebenden Pflanze findet man nicht selten kohlensaures Calcium als krystallinische Ablagerung in einzelnen Zellen; im Verhältniß zu der trocknen Substanz des Pflanzenkörpers sind dies aber immer nur minimale Mengen, weit bedeutender ist dasjenige Quantum, womit manche Wasserpflanzen, z. B. die Charaarten, ihre Oberfläche inkrustiren.

Im Thierkörper betheiligt sich kohlensaures Calcium theils amorph theils krystallinisch, und letzteres sowohl in der rhomboëdrischen als in der arragonitischen Form, an einer großen Zahl von festen Gebilden. Es läßt sich als ein mehr oder minder wesentliches Hülfsmaterial organischer Gestaltung und dem Lebensprocesse in vielfacher Weise dienend durch alle Thierklassen verfolgen. Bei den Wirbelthieren ist es ein wesentlicher Bestandtheil der Knochensubstanz, welche beim Menschen 6 bis 9, bei pflanzenfressenden Thieren 9 bis 13, bei Fleischfressern 1 bis 6 Procent davon enthält; die Zähne enthalten beim Menschen 4 bis 8, bei den Wiederkäuern 2,2 bis 3 Procent; die Fischschuppen 1,3 bis 5 Procent; ferner ist es der Hauptbestandtheil der Eischale der Vögel und beschuppten Amphibien (die Eischale der Vögel enthält 90 bis 97, die der Schildkröten gegen 60, der Krokodile 90 Procent); die sogenannten Gehörsteine oder Otolithen im innern Gehörorgane bestehen fast nur aus kohlensaurem Calcium; Ablagerungen desselben hat man bei Fröschen auf den Hüllen des Gehirns und Rückenmarks gefunden; in vielen Concretionen, Ossificationen und anderen pathologischen Produkten tritt es als Begleiter des phosphorsauren Calciums ganz gewöhnlich auf; gelöst findet es sich im Speichel und Harn der Pflanzenfresser; das Sediment der letzteren ist meistens reich daran, und zwar erscheint es hier in kugeligen Aggregationen mikroskopischer Krystalle. Im Bereiche der wirbellosen Thiere tritt das kohlensaure Calcium vielfach in Gestaltungen auf, welche der zoologische Laie für diejenigen der äußern Körperformen des Thieres selbst hält: so namentlich bei den Korallen, desgleichen bei Schnecken und Muscheln, deren Schalen daraus bestehen; auch die krankhaften Auswüchse dieser Thiere an der Innenfläche der

Schalen, die Perlen, sind ihrer Masse nach nur kohlensaures Calcium; nadelförmige, zum Theil wunderbar und schön gestaltete Gebilde finden sich in der Haut der Echinodermen, auch haben diese Thiere ein skelettartiges, hauptsächlich aus kohlensaurem Calcium bestehendes Organ im Innern des Körpers; die Panzer der Crustaceen sind theils lederartig, theils mehr oder minder reich an kohlensaurem Calcium; ein weiteres Beispiel seiner Betheiligung an der thierischen Körperhülle bieten die Polythalamien oder Foraminiferen, von denen die meisten kalkhaltig sind, während andere einen hornigen, noch andere einen kieseligen Panzer haben.

§. 266. Von den Eigenschaften des kohlensauren Calciums haben einzelne schon bei früheren Gelegenheiten Erwähnung gefunden. Wir kennen es in zweierlei Krystallform und in amorpher Modification. Von jenen ist die gewöhnliche die dem 3 und 3gliedrigen (hexagonalen) Systeme angehörende, deren Grundform ein stumpfes Rhomboëder ist; Krystalle dieser Art nennt man Kalkspath; sie treten in vielen Variationen auf. Die durch ihre allseitige Ausbildung, Größe und Durchsichtigkeit ausgezeichnetsten Repräsentanten sind die zu Rödefiord auf Island in der Spalte eines feinkörnigen augitreichen Dolerits vorkommenden isländischer Doppelspath genannten; säulenförmige, pyramidale Abänderungen, welche sich aus der Grundform herleiten lassen, sind sehr gewöhnlich. Das spec. Gewicht des Kalkspaths ist = 2,71 bis 2,72. Die andere krystallinische Form des kohlensauren Calciums ist die durch den Arragonit (nach dem ersten Fundorte benannt) vertretene. Dieses in Basalträumen, auf Erzgängen, in Laven, auf Kluftflächen im Gneiß, außerdem aber auch in vielen Bildungen, welche unzweifelhaft bei gewöhnlicher Temperatur und durch Absatz aus wässeriger Lösung entstanden sind, vorkommende Mineral krystallisirt im 2 und 2gliedrigen (rhombischen) System; die Kernform der Krystalle ist die gerade Rhombensäule; der sogenannte strahlige Arragonit bildet derbe Massen, welche aus radial angeordneten strahligen oder feinstängligen Aggregationen bestehen. Im spec. Gewicht und in der Härte übertrifft der Arragonit den Kalkspath: jenes ist = 2,95. Beim Erhitzen bis zu einer dem Glühen sich nähernden Temperatur wird der Arragonit ohne Gewichtsverlust trübe, dehnt sich blumenkohlartig aus und zerfällt zu Pulver, was sich daraus erklärt, daß bei dieser Temperatur die Moleküle nicht in der dieser Krystallform entsprechenden Modification und Anordnung bestehen können; das Pulver ist als ein Haufwerk kleinster Theile der kalkspathigen Form anzusehen. Ueber die besondern Bedingungen, unter welchen das kohlensaure Calcium in der einen oder in der andern Form krystallisirt, hat G. Rose eine Reihe von Versuchen angestellt; es geht aus denselben hervor, daß, wenn das kohlensaure Calcium aus wässeriger Lösung krystallisirt, es bei Siedehitze und noch bei 90° vorzugsweise die arragonitische Form annimmt, mit Abnahme dieser Temperatur bilden sich mehr kalkspathige Krystalle; wenn diese auch bei 100° entstehen, so scheint es durch die Mitwirkung einer Kohlensäureatmosphäre bedingt zu sein. Das Vorkommen arragonitischen kohlensauren Calciums im Thierkörper (die Schalen und die Stacheln der Cidaris-Arten und der meisten

Muscheln, welche keinen Perlmutterglanz haben, bestehen nur aus Kalkspath, bei Melleagrina dagegen größtentheils aus Arragonit, bei Pinna und andern die äußere größere Schicht aus Kalkspath, die innere perlmutterglänzende aus Arragonit), ebenso auch das Auftreten von Arragonitkrystallen in der unorganischen Natur unter Umständen, wo bei der Bildung keine höhere Temperatur mitwirken konnte, hat bei späteren Versuchen Rose's seine Erklärung darin gefunden, daß, wenn die Flüssigkeiten, aus welchen sich kohlensaures Calcium absetzt, sehr verdünnt sind, sich gleichfalls Arragonitkrystalle bilden können; Rose fand ferner, daß bei der Verdunstung einer Lösung von kohlensaurem Calcium in kohlensäurehaltigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf einer Glasplatte sich sowohl kreideartige Kügelchen als Kalkspath in Rhomboëdern und Scheiben und aus sehr verdünnten Lösungen zugleich Arragonit in kleinen Stäbchen bilden; bei der Verdunstung von Kalkwasser an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich je nach dem Concentrationsgrade ein Gemenge von Kalkspath und dem weiter unten zu besprechenden Hydrate des kohlensauren Calciums, oder dieser allein, oder bei noch größerer Verdünnung wasserfreies rhomboëdrisches kohlensaures Calcium; geschieht die Verdunstung des Kalkwassers bei 100°, so erhält man aus der gesättigten Lösung ein Gemenge von Arragonit und Kalkhydrat, aus verdünnter nur Arragonit, oder wenn die Temperatur etwas unter 100° ist ein Gemenge von Arragonit und Kalkspath; leitet man Kohlensäure in Kalkwasser, so scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur das kohlensaure Calcium in mikroskopischen Kügelchen aus, welche sich allmälig vergrößern und später in Rhomboëder umwandeln, bei 100° dagegen scheiden sich nur Arragonitprismen aus. — Von den Bedingungen, unter denen das kohlensaure Calcium amorph abgeschieden wird und in dieser Modification bleibt, wissen wir noch nichts Näheres. Der beim Einleiten von Kohlensäure in Kalkwasser, beim Vermischen von Kalkwasser mit kohlensäurehaltigem Wasser oder beim Vermischen der Lösung eines Calciumsalzes mit einem kohlensauren Alkali entstehende Niederschlag ist anfangs immer amorph und giebt sich als solcher sowohl unter dem Mikroskope als durch die flockige Beschaffenheit und das trübe Ansehen des Gemisches zu erkennen, diese Beschaffenheit verliert sich aber gewöhnlich alsbald: die Flüssigkeit klärt sich und aus den voluminösen Flocken wird ein körniger krystallinischer Bodensatz; war mit kohlensaurem Alkali versetzte Calciumsalzlösung minder verdünnt, so verzögert sich das Krystallinischwerden, erfolgt wohl auch gar nicht, wenn der Niederschlag schnell ausgewaschen wird, nach dem Trocknen bleibt die Masse amorph, auch wenn man sie wieder mit Wasser in Berührung bringt.

Die Wirkung der Glühhitze auf das kohlensaure Calcium ist schon, soweit es sich um die Zersetzung desselben in Kohlensäure und Aetzkalk handelt, bei letzterem besprochen. Ob es sich aber unter gewissen Umständen schmelzen läßt, ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt.

Von besonderem und namentlich auch den Agriculturchemiker mehr angehendem Interesse ist das Löslichkeitsverhalten des kohlensauren Calciums. Die Löslichkeit scheint nach den Molekularmodi-

ficationen verschieden, das amorphe kohlensaure Calcium nämlich löslicher zu sein als das rhomboëdrische und dieses löslicher als das arragonitische. Die näheren Angaben über den Löslichkeitsgrad beziehen sich auf das gewöhnliche oder rhomboëdrische: Fresenius stellte denselben dahin fest, daß 1 Theil 10601 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur und 8874 Theile kochendes Wasser zu seiner Auflösung erfordert. Die Lösung reagirt auf Lackmusfarbstoff schwach (kaum merklich) alkalisch; Curcumafarbstoff wird nur von der Lösung des amorphen kohlensauren Calciums schwach gebräunt; ist dasselbe in einer solchen Lösung, indem diese einige Zeit sich selbst überlassen blieb, in die krystallinische Modification übergegangen, so reagirt die Lösung auf Curcuma nicht mehr. Wasser, welches Ammoniak und kohlensaures Ammonium enthält, löst das kohlensaure Calcium viel weniger als reines Wasser: 1 Theil erfordert etwa 65000 Theile, so daß das Filtrat, welches man erhält, wenn man eine verdünnte Chlorcalciumlösung mit Ammoniak versetzt und 24 Stunden stehen ließ, durch Oxalsäure und oxalsaures Ammonium nicht mehr getrübt wird. Salmiak und salpetersaures Ammonium, ebenso neutrale Kali- und Natronsalze erhöhen die Löslichkeit des kohlensauren Calciums; in besonderem Grade wirken dahin citronensaure und metaphosphorsaure Alkalien, weshalb bei Gegenwart einer hinreichenden Menge dieser Salze durch Zusatz kohlensauren Alkalis zur Lösung eines Calciumsalzes gar kein Niederschlag entsteht. In ähnlicher Weise scheinen auch die löslichen humusartigen Bestandtheile des Bodens die Löslichkeit des kohlensauren Calciums zu erhöhen, da die ersten Wasserauszüge der Ackererden, welche man nach hinreichend langer Einwirkung des Wassers erhält, eine größere Menge kohlensauren Calciums gelöst enthalten, als seiner Löslichkeit in reinem Wasser entspricht. Aus dem Umstande, daß beim Vermischen einer Kalklösung mit kohlensaurem Natrium nicht aller Kalk gefällt wird, sondern 1 Theil kohlensaures Calcium in mehr als 10000 Theilen Wasser gelöst bleibt, erklärt sich die Unzulänglichkeit der Soda zum Weichmachen harten Wassers; nur wo der Kalkgehalt größer ist als diesem Verhältniß entspricht, wird die Härte des Wassers auf dieses Maß vermindert werden können, durch Ammoniak aber und kohlensaures Ammonium sich unter Umständen erheblich mehr erreichen lassen.

Durch Gegenwart freier Kohlensäure in dem Wasser wird die Löslichkeit des kohlensauren Calciums auf ungefähr das Zehnfache gesteigert; das Verhältniß, wonach sich die Löslichkeit mit Zunahme des Kohlensäuregehaltes in dem Wasser erhöht, ist noch nicht ermittelt. Von der Thatsache im Allgemeinen können wir uns leicht dadurch überzeugen, daß wir in Kalkwasser einen Strom von Kohlensäure leiten: der zuerst sich bildende Niederschlag von kohlensaurem Calcium verschwindet, wenn mindestens 1200 bis 1500 Theile Wasser auf 1 Th. Kalk in der Lösung waren, beim fortgesetzten Hindurchleiten des Gases alsbald vollständig; war das Kalkwasser concentrirter, so bleibt ein Theil des gefällten kohlensauren Calciums ungelöst, aber auch dieser und noch mehr löst sich, wenn das Wasser unter erhöhtem Drucke mit Kohlensäure gesättigt wird. Die Löslichkeit scheint mit der Temperatur unter sonst gleichen Umständen zuzunehmen: Lassaigne

fand, daß unter gewöhnlichem Luftdruck bei 10° mit Kohlensäure gesättigtes Wasser 8,803, bei 0° dagegen nur 7,003 Zehntausendstel kohlensaures Calcium gelöst enthalten könne, dies entspricht dem Verhältnisse von ungefähr 1100 resp. 1400 Gewichtstheilen Wasser auf 1 Theil kohlensaures Calcium. Die Auflösung des kohlensauren Calciums in kohlensäurehaltigem Wasser läßt sich als eine Lösung von zweifach kohlensaurem Calcium ansehen. Aus einer solchen Lösung entweicht an der Luft Kohlensäure und kohlensaures Calcium scheidet sich ab; dies geschieht auch noch, wenn die Menge des gelösten kohlensauren Calciums mehr als 1 Zehntausendstel beträgt, ist die Menge aber nur so viel oder geringer, so hält das kohlensaure Calcium so viel Kohlensäure zurück, als zur Bildung von doppelt kohlensaurem Calcium nöthig ist, und zwar so fest, daß diese Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur selbst im Vacuum nicht oder doch nur sehr langsam entweicht; ein geringer Gehalt an kohlensaurem Calcium giebt daher auch dem Wasser das Vermögen, Kohlensäure aus der Luft in größerer Menge aufzunehmen und festzuhalten, als sonst den Absorptionsverhältnissen entspricht. Es ist einleuchtend, daß dieses Verhalten des kohlensauren Calciums für die Verbreitung der Kohlensäure in den natürlichen Wässern von Wichtigkeit sein müsse. Noch weiter wird das innige Gebundensein der Kohlensäure an das kohlensaure Calcium bestätigt durch das leicht zu veranschaulichende Verhalten von mit Kohlensäure gesättigtem Wasser, welches kohlensaures Calcium gelöst enthält, beim Kochen: zuerst entweicht die überschüssige Kohlensäure wie wenn gar kein kohlensaures Calcium vorhanden wäre; ist nur noch so viel Kohlensäure vorhanden, als nöthig ist, um mit dem gelösten kohlensauren Calcium das saure Salz zu bilden, so geht beim weiteren Kochen ihre Freiwerdung und die Abscheidung einer entsprechenden Menge von kohlensaurem Calcium verlangsamter vor sich; man muß ziemlich lange kochen, um die Zersetzung ganz zu vollenden. Dieser Vorgang findet beim Kochen des gewöhnlichen Wassers in den Dampfkesseln und andern Kochgeschirren statt; das dabei sich ausscheidende kohlensaure Calcium wirkt mit dem Gyps zusammen, welcher bei fortgesetzter Verdampfung des Wassers nicht mehr gelöst bleiben kann, zur Bildung des in mehrfacher Beziehung lästig werdenden Kesselsteins, da jene Salze unter den gewöhnlichen obwaltenden Umständen sich aus hartem Wasser in harten, die innere Kesselfläche überkleidenden und sich nach und nach verdickenden Krusten absetzen; das kohlensaure Calcium bildet auch allein, ohne Mitwirkung von Gyps oder erheblichen Mengen anderer Stoffe Kesselstein; letzterer besteht zum größten Theile aus arragonitischem Kalk; die viel empfohlenen und zum Theil auch bewährten Mittel, seiner Bildung vorzubeugen, laufen meistens darauf hinaus, es zu verhüten, daß der Niederschlag an der Kesselwand anhafte, indem man den ausgeschiedenen Partikelchen Gelegenheit giebt, sich auf der Oberfläche locker bleibender fein vertheilter organischer oder unorganischer Stoffe, welche in dem Wasser suspendirt sind, niederzuschlagen, so daß sie bei pausirendem Betriebe des Kessels sich als Schlamm zu Boden setzen und abgelassen werden können. Lackmusfarbstoff wird durch eine

Auflösung von kohlensaurem Calcium in kohlensäurehaltigem Wasser nur dann schwach geröthet, wenn mehr Kohlensäure, als der Bildung von zweifach kohlensaurem Calcium entspricht, vorhanden ist, im andern Falle wird er gar nicht afficirt, und Lackmuspapier mit einer solchen Lösung getränkt wird beim Trocknen an der Luft schwach gebläut.

Mit andern kohlensauren Salzen hat das kohlensaure Calcium die Leichtzersetzbarkeit durch Säuren gemein; daher die bekannten Erscheinungen des Aufbrausens beim Uebergießen desselben oder der es beigemengt enthaltenden Erdgemische mit einer Säure, woran wir seine Gegenwart in einem solchen Gemische, z. B. einem Mergel oder einer kalkigen Ackererde, erkennen, da bei diesen vorausgesetzt werden kann, daß sie in der Regel keine andern kohlensauren Salze enthalten, oder, wenn es der Fall sein sollte, diese gegen das kohlensaure Calcium zu sehr zurückstehen, um in Betracht zu kommen. Bei der Prüfung von Erdgemischen, welche nur sehr wenig (einige Zehntel Procente) kohlensaures Calcium enthalten, kann es vorkommen, daß ein Aufbrausen nicht wahrgenommen wird, da die wenige frei werdende Kohlensäure sofort von der Flüssigkeit, womit die Erde behandelt wurde, absorbirt wird.

§. 267. Schon in dem Verhalten des kohlensauren Calciums zum Lackmusfarbstoff spricht sich der an schwach alkalische Eigenschaften erinnernde chemische Charakter aus; derselbe hat für die Wirkungen des kohlensauren Calciums in der Natur eine sehr universelle und hohe Bedeutung: zunächst leiten sich diese Wirkungen aus der Neutralisation selbst schwächster Säuren und der Verhütung des Auftretens freier Säure her, auch können die so entstehenden Calciumsalze der betreffenden Säuren ihre selbstständige mehr oder minder weittragende Bedeutung haben; von unorganischen Säuren, zu deren Bildung das Material viel verbreitet vorkommt, ist es hauptsächlich die Schwefelsäure und das Material dazu die verschiedenen Schwefelkiese; begegnet der aus der Verwitterung der letzteren hervorgehenden Schwefelsäure kohlensaures Calcium, so bildet sich Gyps und zugleich ist der Bildung löslicher Eisen- und Aluminiumsalze vorgebeugt; ebenso wirkt das kohlensaure Calcium, wenn es in Erdgemische hineingebracht wird, worin solche Salze bereits gebildet waren, zersetzend auf dieselben; es ist in dieser Beziehung an die der Wirkung des kohlensauren Baryums (welches deshalb zu analytischen Zwecken benutzt wird) ähnliche zersetzende Wirkung des kohlensauren Calciums auf manche Metalloxydlösungen und unter diesen namentlich diejenigen des Eisenoxyds und der Thonerde zu erinnern; es schlägt aus der Lösung unter Kohlensäureentwickelung das Oxyd als Hydroxyd oder als unlösliches basisches Salz nieder. Durch Säuren löslich gemachte phosphorsaure Erdsalze werden durch kohlensaures Calcium, indem dasselbe die Säure neutralisirt, wieder gefällt; dies interessirt uns besonders mit Bezug auf die als Dünger benutzten Superphosphate: sie erfahren im Boden jene Einwirkung des ihnen hier begegnenden kohlensauren Calciums und werden dadurch zwar in den relativ schwer löslichen Zustand versetzt, von welchem man meinen sollte, daß er die durch das Aufschließen mit Schwefelsäure beabsichtigte Wirkung wieder paralysire, die Erfahrung lehrt aber das Gegen-

theil und es ist dies auch erklärlich, da das auf solche Weise frisch gefällte phosphorsaure Calcium, wenn auch in reinem Wasser schwer löslich, doch im Boden Bedingungen findet, durch welche es den für die Pflanzenernährung nöthigen Grad von Löslichkeit erhält.

Von den in der Natur vorkommenden organischen Säuren interessiren uns, was die Wirkungen des kohlensauren Calciums auf dieselben betrifft, vorzugsweise diejenigen, welche sich durch Zersetzung der organischen Reste im Boden bilden; geht diese Zersetzung ohne Mitwirkung von kohlensaurem Calcium oder andern säuretilgenden basischen Substanzen vor sich, so tritt stets freie, durch das Lackmuspapier erkennbare Säure auf, mag die Zersetzung bei Luftabschluß oder unter Luftzutritt, unter Wasser oder bei Gegenwart des dieselbe noch gestattenden geringsten Maßes von Feuchtigkeit vor sich gehen, mag das sich zersetzende Material Laubabfall von Bäumen oder Stoppel- und Wurzelreste, holzige oder krautige Pflanzenmasse, Wasser- oder Landpflanzen sein; selbst die durch die gewöhnliche Mistdüngung in den Boden kommenden thierischen Reste mit ihrem Gehalte an kohlensaurem Calcium und kohlensaurem Ammonium reichen nicht aus, dem Auftreten freier Säure im Boden vorzubeugen, oder, wo sie bereits sich zeigt, sie nachhaltig zu tilgen. Was es für Säuren sind, welche die saure Reaction solcher Moder- und Erdgemische bedingen, kann für gegenwärtige Betrachtung um so weniger in Betracht kommen, als unsere nähere Kenntniß von denselben überhaupt noch eine sehr unzulängliche ist; wir haben es zunächst als eine agronomisch höchst wichtige Thatsache hinzunehmen, daß freie Säure im Boden den Bedingungen widerspricht, welche unsere landwirthschaftlichen Culturgewächse zu ihrer gedeihlichen Entwickelung verlangen, und daß dem kohlensauren Calcium die bedeutungsvolle Rolle zuertheilt ist, jenem Fehler vorzubeugen oder abzuhelfen.

Für die Beurtheilung der Leistungen des kohlensauren Calciums als Bodengemengtheil und als Meliorations- oder Düngungsmittel kommen aber nicht nur seine entsäuernde Wirkung als solche und die Zersetzungen, welche es direct verursacht, in Betracht, sondern mindestens ebenso sehr seine aus dem alkalischen Charakter sich herleitenden prädisponirenden Einwirkungen auf die organischen und unorganischen Bodenbestandtheile: um von der Wirkung ersterer sich zu überzeugen, hat man nur nöthig, vergleichende Beobachtungen über Sauerstoffabsorption und das entsprechende Auftreten von Oxydationsprodukten an organischen Stoffgemischen anzustellen, je nachdem dieselben im angefeuchteten Zustande für sich allein oder mit kohlensaurem Calcium gemengt in Berührung mit sauerstoffhaltiger Luft sich befinden. Zahlreiche vergleichende Versuche nach dieser Richtung hin stellte Schulze an mit sauer reagirenden Modererden und Ackererden gegenüber dem Verhalten derselben Erden, nachdem sie mit kohlensaurem Calcium innig gemengt waren, und beobachtete jedesmal einen stark hervortretenden Unterschied dahin, daß das Verschwinden des Sauerstoffs durch die Beimischung des kohlensauren Calciums beschleunigt wurde. Wir haben also hiernach das kohlensaure Calcium als ein wesentliches Förderungsmittel des der normalen Umge-

staltung der organischen Bodengemengtheile dienenden Verwesungsprocesses zu halten, und bringen uns, indem wir ihm diese Rolle in Bezug auf die Oxydation des Kohlenstoffs der organischen Substanz zu Kohlensäure beilegen, zugleich dasjenige in Erinnerung, was sich auf die Mitwirkung des kohlensauren Calciums bei der Salpeterbildung bezieht.

Ebenso wie das kohlensaure Calcium die Verwesung und überhaupt die Zersetzung der organischen Stoffe im Boden anregt, belebt und in bestimmte Bahnen bringt, so macht es unzweifelhaft auch auf manche unorganische Bodengemengtheile einen aus ähnlichen Gesichtspunkten sich herleitenden chemisch zersetzenden Einfluß geltend, trägt also dazu bei, den in den Mineralbestandtheilen der Gebirgsarten und des Bodens liegenden Schatz an Kali und anderen für die Pflanzenernährung wichtigen Substanzen aufzuschließen, oder überhaupt das unorganische Bodenmaterial in einer den Lebensbedingungen der Gewächse direct und indirect dienenden Weise zu verwandeln. Endlich übt das kohlensaure Calcium auf die Aggregatverhältnisse des Bodens, wie sie sich namentlich in seiner Lockerheit und Mürbigkeit und in den hiermit im Zusammenhang stehenden Beziehungen zum Wasser aussprechen, eine unverkennbare Einwirkung ähnlich dem Aetzkalk. Es sind hierzu gleichfalls schon geringe Mengen ausreichend, etwa so viel als nöthig, um eine gesättigte Lösung zu bilden, so daß alle Theile der mit Wasser befeuchteten Erdmasse an den molekularen Wirkungen einer solchen Lösung participiren können. Den Beweis hierfür entnehmen wir sowohl an Versuchen im kleinen Maßstabe, in dem Sinne angestellt, wie beim Aetzkalk beschrieben wurde, als namentlich an den im Großen hervortretenden mechanischen Wirkungen des Mergels auf den Boden. Ein der Verbesserung durch kohlensaures Calcium bedürftiger Boden ist geneigt, bei abwechselnder Durchwässerung und Austrocknung stärker zusammenzusinken, als dem Verhältniß der sandigen zu den thonigen oder lehmigen Gemengtheilen zu entsprechen scheint, nach der Mergelung aber, d. h. nachdem der aufgebrachte Mergel darin schon zu gleichmäßiger Vertheilung gekommen ist, zeigt er sich in jenen Beziehungen wesentlich verändert, so daß man versucht sein könnte, beim Hinüberschreiten über das Feld die Grenzlinie der Mergelung durch den Fußtritt zu erkennen; es ist, als wäre eine dem Aufgehen gährenden Brodteiges vergleichbare Aenderung damit vorgegangen.

Nach den verschiedenen bisher erörterten Gesichtspunkten ist das Kalken und ebenso das Mergeln in seinen chemisch und mechanisch verbessernden Wirkungen auf den Boden und der außerordentliche Erfolg, den diese Operationen, am richtigen Orte zur Anwendung gebracht, herbeiführen, zu beurtheilen. Speciell den Mergel betreffend, so versteht man darunter alle steinigen, schieferigen, lehmigen, sandigen und sonstigen Erdgemische, welche sich durch deutlich hervortretenden Gehalt an kohlensaurem Calcium und durch die Eigenschaft, an der Luft unter dem Einfluß wechselnder Durchfeuchtung und Austrocknung krümlich auseinander zu fallen, auszeichnen; letzteres Verhalten, dadurch herbeigeführt, daß die Volumsveränderung des kohlensauren Calciums beim Wechsel des Feuchtigkeitsgehaltes von derjenigen der andern Gemengtheile, insbesondere

des Thons, verschieden ist, und daher unter dem Einfluß dieses Wechsels die Cohäsion aufgehoben wird, ist für seine Anwendung als Bodenverbesserungsmittel darum so wichtig, weil es die gleichmäßige und innige Mengung mit dem Boden unterstützt. Wenn auch je nach dem Vorwalten des Thones oder Sandes in einem Mergel Bodenarten von entgegengesetzter Beschaffenheit nach Maßgabe der aufgebrachten Menge des Mergels eine gewisse Correction ihres Mischungsverhältnisses und der durch dasselbe bedingten physikalischen Eigenschaften erfahren, auch in vielen Fällen einzelne besondere Gemengtheile, z. B. Gyps, phosphorsaures Calcium oder selbst salpetersaure Salze, Kali ꝛc., das besondere eigenthümlich Werthvolle eines Mergels ausmachen, so ist doch im Großen und Ganzen das kohlensaure Calcium der für die allgemeine Bedeutung des Mergels maßgebende Bestandtheil, auf dieses ist also vorzugsweise dasjenige zu beziehen, um was es sich zunächst bei den auf den Mergel bezüglichen Fragen handelt, wenn nach rationellen Grundsätzen seine Leistungsfähigkeit in einem besonderen Falle, die von ihm zu verwendende Menge, die Nachhaltigkeit seiner Wirkung u. s. w. beurtheilt werden soll. Aus den landwirthschaftlichen Erfahrungen der Länder, wo das Mergeln theils wegen häufigen Vorkommens der dasselbe verlangenden Bodenbeschaffenheit, theils weil Mergellager hinreichend verbreitet und reichhaltig genug sind, seit langer Zeit Gelegenheit zu solchen Erfahrungen gegeben hat, darf man sich stets einen sichern und mehr oder minder bedeutenden Erfolg von ihm versprechen, wenn der Boden angefangen hat, sauer zu reagiren, was man am einfachsten mittelst eines gegen einen angefeuchteten Erdballen gedrückten oder zwischen zwei Stücke des feuchten Bodens eingepreßten Streifens Lackmuspapier prüft; auch erkennt man das Eingetretensein des sauren Zustandes daran, daß auf solchen Feldern gewisse diese Bodenbeschaffenheit im Gegensatze zu den landwirthschaftlichen Culturgewächsen vertragende oder wohl gar liebende Unkräuter überhand nehmen, z. B. der bei massenhaftem Auftreten schon von weither braunroth schimmernde kleine Sauerampfer (Rumex acetosella). Die Asche solcher Pflanzen ist keineswegs ärmer an Kalk als diejenige der den Kalkboden liebenden, auch finden sich unter ihnen manche, denen das kohlensaure Calcium keineswegs nachtheilig zu sein scheint, sie werden vielmehr zuweilen auf kalkhaltigem Boden ebenso üppig gedeihend angetroffen, als auf kalkarmem; es ist daher der Grund ihres Verschwindens nach der Mergelung in andern Umständen zu suchen: entweder darin, das sonstige ihnen unzuträgliche Veränderungen in der Bodenbeschaffenheit eintreten, oder daß sie der Concurrenz der Culturgewächse und der den Kalk liebenden Unkräuter unterliegen müssen, nachdem diesen mit der Mergelung die besseren Bedingungen des Gedeihens zu Theil geworden sind.

Erhitzt man ein Gemenge von Zucker und Kalkhydrat mit Wasser und setzt die abfiltrirte Flüssigkeit der Luft aus, so scheidet sich in Folge der Aufnahme von Kohlensäure das kohlensaure Calcium als Hydrat mit 5 Molekülen Wasser ab. Diese Verbindung ist auch in einigen seltenen Fällen in der Natur beobachtet worden, verliert aber das Wasser sehr leicht, schon beim Erwärmen auf 19°.

Mit einigen andern kohlensauren Salzen bildet das kohlensaure Calcium Doppelverbindungen, von denen diejenige mit kohlensaurem Natrium als Gay-Lussit, die mit kohlensaurem Baryum als Baryto-Calcit als Minerale vorkommen. Auch eine Verbindung mit Chlorcalcium läßt sich durch Zusammenschmelzen erhalten.

§. 268. Salpetersaures Calcium $(NO_3)_2$ Ca, Kalksalpeter. Ueberall, wo Bildung salpetersaurer Salze durch Vermittelung von kohlensaurem Calcium vor sich geht, entsteht zunächst dieses Salz, und erst durch Umsetzung desselben in wässeriger Lösung mit Alkalisalzen wird salpetersaures Kalium oder salpetersaures Natrium daraus; bei mangelnden oder unzulänglichen Alkalisalzen wird man die in einem solchen Gemische oder in den daraus gebildeten wässerigen Lösungen gefundene Salpetersäuremenge in der Regel als salpetersaures Calcium in Rechnung bringen dürfen; dies ist besonders bei Quellwässern der Fall. Das reine Salz läßt sich leicht gewinnen durch Sättigung wässeriger Salpetersäure mit Kalk oder kohlensaurem Calcium, Abdampfung der filtrirten Lösung und Entwässerung des Abdampfungsrückstandes durch Erhitzen. Es ist eine weiße krystallinische Masse, läßt sich bis zu beginnendem Schmelzen erhitzen; darüber hinaus erhitzt zersetzt es sich unter Entwickelung von Sauerstoff und Untersalpetersäuredampf; der Rückstand vom Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen, Balduin's Phosphor, gehört zu den Körpern, welche, nachdem sie dem Sonnenlicht ausgesetzt waren, im Dunkeln schwaches Licht ausstrahlen.

Aus wässeriger Lösung krystallisirt es mit 4 Molekülen Wasser in sechsseitigen Säulen; diese Verbindung ist in $^1/_4$ ihres Gewichts Wasser, auch leicht in Alkohol löslich (durch letzteres Verhalten unterscheidet sie sich von den salpetersauren Salzen des Baryums und Strontiums), in concentrirter Salpetersäure ist dies Salz schwerer löslich; beim Erwärmen schmilzt es unter Abscheidung des Krystallwassers, welches dabei als Lösungsmittel für das wasserfreie Salz wirkt, zu einer ölartigen Flüssigkeit; im Vacuum über Schwefelsäure giebt es schon bei gewöhnlicher Temperatur das Krystallwasser ab.

Das Interesse, welches das salpetersaure Calcium als Bestandtheil von Düngergemischen und des Bodens bietet, leitet sich von den auf die Salpetersäure und ihre Salze im Allgemeinen bezüglichen und theils beim Stickstoff, theils bei der Salpetersäure angestellten Betrachtungen her.

§. 269. Schwefelsaures Calcium, SO_4 Ca, im wasserfreien Zustande Anhydrit, mit 2 Mol. Krystallwasser Gyps genannt. Der Anhydrit findet sich hauptsächlich in Gebirgsarten plutonischen Ursprungs, besonders im Steinsalz und älteren Gypsgebirgen; für sein Vorkommen unter solchen Umständen fehlt uns die Erklärung, da nach den gewöhnlichen Beobachtungen das schwefelsaure Calcium aus wässeriger Lösung bei nicht erhöhter Temperatur sich immer nur in Hydratform abscheidet; wahrscheinlich hat die Gegenwart von Chlorcalcium, Chlormagnesium, überhaupt stark zerfließlicher Salze bei seiner Bildung mit bedingend gewirkt. Der Anhydrit tritt gewöhnlich in derben Massen von mehr oder weniger blättrigem, strahligem, körnigem Gefüge, seltener in deut-

lichen Krystallen auf; letztere haben die Form einer rectangulären Säule des 2- und 2gliedrigen Systems. In der Härte übertrifft er den Gyps bedeutend, ist sogar noch härter als Kalkspath; das spec. Gewicht ist = 2,96; bei starker Rothglühhitze schmilzt er und erstarrt beim Erkalten zu einer emailartigen Masse von krystallinischer Textur. Krystalle, welche in der Form und dem spec. Gewichte mit denen des Anhydrits übereinstimmen, erhält man künstlich durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kalium mit überschüssigem Chlorcalcium, oder noch besser durch Schmelzen von 16 Theilen Kochsalz und 2 Theilen feinvertheilter Kieselerde mit 15 Theilen entwässertem Gyps. Mit Wasser in Berührung zeigt sich der Anhydrit nur in beschränktem Grade geneigt, dasselbe zu binden oder sich darin zu lösen; daß aber Umwandlung von ursprünglichem Anhydrit in Gyps da, wo atmosphärische Feuchtigkeit einwirken konnte, wirklich stattgefunden, hat man häufig an äußern Partien der Anhydritlager zu beobachten Gelegenheit; der spathige Anhydrit von Pesep zeigt die Eigenthümlichkeit, durch Aufnahme von Wasser aus der Luft ohne Aenderung des Gefüges zu wasserhaltigem schwefelsaurem Calcium zu werden.

Mit Kohle oder kohlensaurem Calcium anhaltend geglüht wird das schwefelsaure Calcium zu Schwefelcalcium reducirt, ein Vorgang, welcher beim Verbrennen gypshaltigen Torfes partiell stattfindet, woher es sich, bei dem häufigen Vorkommen von Gyps in Modererden, erklärt, daß Asche von dergleichen Torf an feuchter Luft hepatisch riecht und noch deutlicher beim Anfeuchten mit wässeriger Säure Schwefelwasserstoff entwickelt.

Der eigentliche Gyps oder das mit 2 Mol. Wasser krystallisirte Salz ist die in der Natur gewöhnlich vorkommende, ebenso die aus wässeriger Lösung beim Verdunsten sich abscheidende Form des schwefelsauren Calciums. Man unterscheidet, je nach der Art der Ausbildung, Aggregation und Reinheit der Krystalle: Gypsspath, in den reinsten Abänderungen Marienglas oder Frauenglas genannt; Fasergyps; körnigen Gyps mit minder deutlich hervortretender blättrig krystallinischer Struktur; und erdigen Gyps. Thongyps heißt ein aus Gypsspath, körnigem und fasrigem Gyps mit Thon gemengtes Gestein, grau von Farbe, an der Luft leicht zu unreiner Gypserde zerfallend. Die geognostischen Verhältnisse des Vorkommens von Gyps weisen häufig auf seinen Ursprung hin: so ist bei manchen Ablagerungen desselben, z. B. dem Zechsteingyps, wahrscheinlich, daß er ein secundäres Umwandlungsprodukt von Anhydrit sei, in andern und zwar den meisten Fällen darf angenommen werden, daß einfach eine Abscheidung aus wässeriger Lösung stattgefunden hat; mancher Gyps ist unzweifelhaft aus dem Zusammentreten von Schwefelsäure (von Schwefelwasserstoff, welcher an der Luft sich oxydirt hatte, oder von Schwefelkiesen herrührend) mit Kalksteinen oder kalkhaltigen Silicaten gebildet. Aus der ganzen Natur des Gypses, als eines Gebildes von ähnlichem Ursprunge wie das Steinsalz, ist begreiflich, daß er sich in älteren Gebirgen entweder gar nicht oder nur als Produkt secundärer Veränderungen des ursprünglichen

Gesteins, nämlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kalk, oder in den älteren Gliedern der sedimentären Formationen durch Umbildung von Anhydrit entstanden, findet; am häufigsten ist er vertreten in der Triasformation und von da abwärts bis zum Tertiärgebirge. Gewöhnlich bildet er Stöcke und Lager, welche in Kalkstein-, Mergel-, Thon- und Sandsteinlager eingeschlossen sind. Vermöge seiner Weichheit, Zerreiblichkeit und Auflöslichkeit verwittern die zu Tage anstehenden Gypsgebirge leicht und er konnte daher aus der ursprünglichen Lagerstätte näher und ferner hin fortgeführt und so zu einem weit verbreiteten Bestandtheil der culturfähigen Erdschichten werden. Auch aus der Verwitterung des durch alle Gebirge vertheilten Schwefelkieses und durch Einwirkung der daher resultirenden Schwefelsäure auf kohlensaures Calcium und andere Calciumsalze, oder aus der Umsetzung anderweitiger schwefelsaurer Salze mit Calciumsalzen, konnte an den verschiedensten Orten Gyps als Bodengemengtheil hervorgehen und ihn da, wo er durch Wasser ausgewaschen war, wieder ersetzen. Diese seine ausgedehnte, obschon meistens nur sparsame Verbreitung über die lockeren Erdschichten des Bodens und Untergrundes ist die Ursache, daß auch die Quellwässer häufig gypshaltig sind, wie sich u. a. in der so gewöhnlichen reichlichen Betheiligung von Gyps an der Bildung des Kesselsteins in den Dampfkesseln und anderen Kochgeschirren ausspricht. Zu den gypsreichsten natürlichen Wässern gehören im Allgemeinen die Salzsoolen, da durch Kochsalz die Löslichkeit des Gypses bedeutend erhöht wird: die Soole zu Artern z. B. enthält 0,45 Procent Gyps gelöst, diejenige zu Halle 0,466, zu Dürrenberg 0,565; die beim Gradiren der Soolen auf den Dornen sich absetzenden Krusten bestehen fast nur aus Gyps, welcher nach Maßgabe des Verdunstens des Wassers nicht mehr gelöst bleiben konnte. In dem Ostseewasser hat man bei einem Gesammtgehalte von 0,475 bis 1,89 Proc. Salzen 0,02 bis 0,17 Proc. Gyps gefunden. Der Gehalt des Oceanwassers an Gyps kann durchschnittlich zu $^1/_{20}$ von demjenigen an Kochsalz veranschlagt werden, so daß, wenn wir in dem Meerwasser die Gesammtmenge der Salze zu 3,6 und den Gehalt an Chlornatrium zu 2,7 Procent annehmen, auf Gyps 0,135 Procent kommen. — Auch im lebenden Organismus kommt Gyps vor, und zwar nicht nur seinen in der Säftemasse des Thier- und Pflanzenkörpers überall verbreiteten Bestandtheilen nach, sondern selbst als feste krystallinische Ablagerung; eine solche hat man in Baumrinden, nämlich der Guajakrinde und derjenigen von Quillaja Saponaria, beobachtet.

Eigenschaften des Gypses. Unter den in der Natur vorkommenden Gypsspathen finden sich die Eigenschaften des reinen Gypses nicht selten in ausgezeichneter Weise vertreten: so namentlich an dem sogenannten Marienglase die Krystallinität, Durchsichtigkeit, Farblosigkeit, Biegsamkeit, Spaltbarkeit vorwaltend nach der einen Richtung; auch in den derben Massen der gewöhnlichen Gypsgebirge finden sich häufig Stücke oder einzelne Theile, an denen im kleinen Maßstabe jene Eigenschaften hervortreten. Der auf nassem Wege durch Abdampfen der Lösung oder durch Fällung dargestellte Gyps ist ein mehr oder minder

lockeres Aggregat von Blättchen oder Nadeln, welche unter dem Mikroskope dasselbe Verhalten zeigen. Auch das durch Anrühren schwach gebrannten Gypses mit Wasser, also bei der Darstellung der gewöhnlichen plastischen Massen aus Gyps, dargestellte Produkt, und noch deutlicher der alabasterartige Gyps ist ein Aggregat zusammenhängender Krystalle von demselben Typus wie die größeren mit bloßem Auge unterscheidbaren Spathe. Die Krystalle gehören dem 2- und 2gliedrigen Systeme an; die Kernform ist die Klinorectangulär-Säule. Das spec. Gewicht = 2,32; der Härte nach nimmt der Gyps in der mineralischen Härtescala die zweite Stelle von unten ein (zwischen Talkspath und Kalkspath), er läßt sich daher leicht schneiden, drehen und, vermöge der mit der Krystallinität zusammenhängenden Sprödigkeit, pulverisiren oder zerreiben.

Zu seiner Auflösung verlangt der Gyps von reinem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 390 Gewichtstheile, wonach in einer gesättigten Lösung etwas über 1/4 oder genauer 0,2557 Procent Gyps, entsprechend 0,2022 wasserfreiem schwefelsaurem Calcium, enthalten sein würde. Nach Poggiale ist die Löslichkeit bei 35° am größten und nimmt von da sowohl mit sinkender als mit erhöhter Temperatur bemerklich ab, so daß, während bei 35° 1 Theil sich in 393 Theilen Wasser löst, bei 0° 488 Theile, bei 100° 460 erforderlich sind. Die Löslichkeit wird durch Zusatz von Salpetersäure und noch mehr durch Salzsäure, wahrscheinlich in Folge partieller Zersetzung erheblich gesteigert; auf gleiche Weise wirken auch Alkalisalze; hierauf bezügliche Beobachtungen sind namentlich am Kochsalz gemacht und hierbei ist wiederum interessant, daß nur bis zu einem gewissen Concentrationsgrade der Kochsalzlösung die Löslichkeit des Gypses darin mit der Concentration steigt; von 100 Theilen einer Kochsalzlösung wurden je nachdem 21,9219 oder 13,5439 oder 9,8802 Chlornatrium darin enthalten waren, resp. 0,9775, 0,9879 und 1,057 schwefelsaures Calcium gelöst; hiernach würde in einer ungefähr 10procentigen Kochsalzlösung sich beinahe 5 mal so viel Gyps lösen als in reinem Wasser. Die Vermehrung der Löslichkeit des Gypses durch Kochsalz und andere Alkalisalze erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daß er sich mit denselben chemisch umsetzt, also z. B. bei Kochsalz schwefelsaures Natrium und Chlorcalcium gebildet werden. Kohlensäure vermehrt die Löslichkeit des Gypses in Wasser nicht. Die Gegenwart des Gypses in Trinkwässern übt auf den Geschmack eine deutliche Einwirkung; reine Gypslösung schmeckt allerdings nur schwach und fade. In Alkohol ist der Gyps unlöslich, und selbst in wässerigen weingeistigen Gemischen so schwerlöslich, daß man durch Zusatz von 1 Th. Alkohol zu 3 Th. einer concentrirten wässerigen Gypslösung den größten Theil herausfällen kann; säurehaltiger Alkohol verhält sich aber in dieser Beziehung anders, so daß, wenn man z. B. den Salzsäureauszug eines gypshaltigen Erdgemisches mit Weingeist versetzt, bei zu geringem Gypsgehalte oder sehr überschüssiger Säure keine Fällung erfolgt, diese vielmehr erst mit partieller Sättigung der Säure eintritt.

Beim Erhitzen verliert der Gyps sein Wasser; dieser Wasserverlust beginnt an der Luft bei etwas über 100°; im Vacuum über Schwefel-

säure verliert der Gyps schon bei 100° die Hälfte seines Wassers, den Rest bei nur wenig höherer Temperatur; an der Luft entweicht alles Wasser bei 126°. Diese Entwässerung, welche man das Brennen des Gypses nennt, giebt sich äußerlich durch ein Weißwerden der vorher durchsichtigen Krystallblättchen und durch Zerfallen derselben zu Pulver zu erkennen, wenigstens ist der Gyps nach dem Brennen viel zerreiblicher als vorher. Wenn die Temperatur beim Entwässern nicht über 160° gestiegen, so zeigt sich der gebrannte Gyps sehr disponibel, das verlorene Wasser wieder zu binden, wenn er angefeuchtet wird; hierauf beruht seine allgemein bekannte Verwendung zu plastischen Arbeiten, indem man ihn mit Wasser zu einem Brei anrührt und diesen in die Formen gießt, worin er zu einem festen Haufwerk neugebildeter Hydratkrystalle erstarrt; den erwünschten Grad von Härte bekommt dasselbe jedoch nur, wenn die angewendete Wassermenge zu dieser Hydratbildung und außerdem nur zur Durchfeuchtung der erhärteten Masse ausreichte. Je mehr beim Brennen die Temperatur von 160° überschritten wird, um so weniger ist das Produkt als plastisches Material, ebenso wenig wie das Pulver des nur langsam Wasser bindenden Anhydrits, zu gebrauchen, da jenseits dieser Temperatur eine Umwandlung in die anhydritartige Modification eintritt. Einen zu stark erhitzten Gyps nennt man daher todtgebrannt; bei einem in dieser Beziehung unvorsichtigen Brennen erstreckt sich die zu hohe Steigerung der Hitze gewöhnlich nur auf einen Theil der Masse, so daß das Produkt noch in einem gewissen beschränkten Grade fähig ist, mit Wasser zu erhärten; dabei ist die Erhärtung mehr oder minder verlangsamt. Ist die Erhärtung erwünscht, so erreicht man dies am zweckmäßigsten durch Zusatz von etwas Weingeist zu dem Wasser, womit der gebrannte Gyps angerührt wird. Im Großen geschieht das Gypsbrennen in besonderen mit Reisholz geheizten Oefen, im kleineren Maßstabe empfiehlt sich die Benutzung von Backöfen, da die erforderliche Temperatur ungefähr mit der beim Brodbacken in Anwendung kommenden übereinstimmt. Auffallend ist es, daß die Dichtheit und Festigkeit des ungebrannten Gypses von Einfluß ist auf die entsprechende Beschaffenheit, welche er nach dem Brennen beim Anrühren mit Wasser bekommt, und daß Massen, welche schon einmal aus gebranntem Gyps geformt waren, durch neues Brennen ein zu plastischer Verarbeitung wenig geeignetes Material geben. — Wird das Pulver von ungebranntem Gyps mit einer wässerigen Lösung von Kali oder verschiedenen Kaliumsalzen (kohlensaurem, zweifach kohlensaurem, schwefelsaurem, kieselsaurem Kalium, weinsaurem Kalium-Natrium) angerührt, so findet in Folge der Bildung gewässerter Doppelsalze gleichfalls Erhärtung statt, und zwar schneller als mit gebranntem Gyps und reinem Wasser; besonders beschleunigt ist sie mit weinsaurem Kalium-Natrium. Kalisalpeter und Chlorcalcium, ebenso die Natriumsalze wirken nicht auf diese Weise.

Das chemische Verhalten des Gypses wird, soweit es für das Verständniß seiner agronomischen Beziehungen von Wichtigkeit ist, im folgenden §. mit besprochen werden.

§. 270. Die praktische Verwerthung der Eigenschaften des Gypses zu technischen und ökonomischen Zwecken ist eine vielseitige. Was zunächst seine technischen Anwendungen betrifft, so genüge es, an die aus dem gewöhnlichen Leben bekanntesten zu erinnern. Die feinkörnigen und dabei dichten Varietäten werden zu Vasen, Uhrgehäusen, Consolen und allerlei sonstigen kleineren und größeren Schmuckgegenständen direct verarbeitet; der Nichtkenner hält sie häufig für Marmor, von welchem sie aber durch die größere Weichheit (schon mit dem Fingernagel läßt sich die Oberfläche ritzen, mit dem Messer die Masse sehr leicht schaben, schneiden und bohren) sofort unterschieden werden können. Die Verwendungen des gebrannten Gypses zu plastischen Zwecken beschränken sich nicht nur auf Abformung und Vervielfältigung von Büsten, Statuen, Reliefs und anderen Bildwerken dieser Art, sondern stehen auch nach andern Richtungen hin vielfach im Dienste der Kunst und Technik, so namentlich der Architektur zur Verzierung von Decken, Wänden, Gesimsen, Abebnung von Fußböden (Gypsestrich) ꝛc. Sind dergleichen Gegenstände der freien Luft ausgesetzt, so müssen sie, nachdem sie möglichst ausgetrocknet sind, mit einem das Eindringen von Feuchtigkeit verhütenden Firniß geschützt werden; als solcher genügt in manchen Fällen schon eine mehrmals aufgetragene nicht zu verdünnte Seifenlösung, welche, indem sie auf der Oberfläche und in den Poren mit dem Gyps sich zu schwefelsaurem Alkali und fettsaurem Calcium umsetzt, durch die Unlöslichkeit des letzteren die Einwirkung des Wassers abhält. Noch vollkommener schützen Stearinsäure und Paraffin, wenn man dieselben im geschmolzenen Zustande auf den zuvor erwärmten Gyps so aufträgt, daß die Poren bis zu einer hinreichenden Tiefe ausgefüllt werden. Um bei Verwendungen des Gypses zu Architekturzwecken dem zu schnellen Erhärten vorzubeugen und ihn dadurch leichter verarbeitbar zu machen, versetzt man das als Gypsmörtel dienende Gemisch von Gyps und feinem Sand mit ungelöschtem Kalk. Gypsmarmor oder Stuckmarmor dient als Material zur Bekleidung von Wänden, Säulen, Pilastern ꝛc., denen man ein marmorartiges Ansehen geben will; man setzt die Masse aus gebranntem Gyps und Leimwasser zusammen; durch Beimengung verschiedener Pigmente bekommt sie die Färbung der natürlichen Marmorarten; nach dem Erhärten wird sie abgeschliffen, mit Oel getränkt und polirt.

Zu Düngungszwecken, theils direct, theils zur Ergänzung und Verbesserung anderer Düngergemische findet der Gyps eine unser Interesse lebhaft in Anspruch nehmende Anwendung. Mit dem Mergel und Moder theilt er das Schicksal, aus der hervorragenden Rolle, welche er unter den mineralischen Düngungsmitteln spielte, gegenwärtig durch seine stickstoff-, phosphorsäure- und kalihaltigen Rivalen für die öffentliche Besprechung und Werthschätzung etwas in den Hintergrund gedrängt zu sein. Nachdem schon in älterer Zeit und in verschiedenen Ländern vielfach vereinzelte Wahrnehmungen über seine Bedeutung als Hülfsmittel zur Erzielung einer üppigen Wiesenvegetation gemacht waren, wurde zuerst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts die allgemeine Aufmerksamkeit der Landwirthe auf ihn durch den Pfarrer Mayer zu Kupferzell im

hannöverschen gelenkt, und zwar auf Grund sowohl von eigenen Beobachtungen wie der umfangreichen Erfahrungen der Landleute in der dortigen Gegend, wo man fast durchgängig die auffallendsten Wirkungen durch Aufbringen von Gyps auf Wiesen, Weiden und Ackerfrüchte erzielt hatte. Von Deutschland aus, wo alsbald durch den Verbreiter des Kleebaus, Schubert von Kleefeld, die Bedeutung des Gypses für den Klee und verwandte Gewächse erkannt und gerühmt wurde, verbreiteten sich die Nachrichten über jene Erfahrungen nach andern Ländern; von Frankreich aus gelangten sie nach Nordamerika; hier waren auf dem neu in Cultur gesetzten Urwaldsboden die Bedingungen der Wirkung des Gypses besonders günstig, und es erwarb sich Franklin durch Hinweis auf die Erfolge vergleichender Versuche großes Verdienst um die Sache: er streute mit dem durch Wort und Schrift empfohlenen Düngmittel den Namen desselben in riesigen Dimensionen auf den Feldern an der Landstraße aus und derselbe leuchtete durch die an dieser Stelle hervorgerufene üppige Vegetation den Sommer über so augenfällig hervor, daß Jedermann die Ueberzeugung von dem Werthe der Gypsdüngung gewinnen mußte. Es tauchten aber alsbald von vielen Seiten um so mehr Zweifel an der Wahrheit der über den Gyps ausgegangenen Berichte auf, je mehr die letzteren sich des Fehlers der Uebertreibung schuldig gemacht hatten. Diese Uebertreibung bezog sich darauf, daß man die an einzelnen Gewächskategorien, namentlich kleeartigen und Wiesen-Pflanzen gemachten Erfahrungen und die bei bestimmten Boden- oder Culturverhältnissen erzielten glänzenden Erfolge für alle Culturgewächse, resp. alle Arten und Zustände des Bodens generalisirte. Der über die agronomische Bedeutung des Gypses entbrannte Kampf ragte in die Zeit hinüber, wo durch Albrecht Thaer in die Behandlung landwirthschaftlicher Fragen wissenschaftliche Methode eingeführt, und zugleich die Lösung solcher auf die physischen Bedingungen der Pflanzencultur gerichteten Fragen ein wichtiges Objekt der Naturforschung geworden war. Comparative Beobachtungen und Versuche wurden ihm immer wieder von neuem gewidmet, und wenn diese auch in Bezug auf den Gyps selbst nicht zu der erstrebten Klarheit führten, so wurde wenigstens ein reicher Schatz von praktischen Erfahrungen über Motive, zweckmäßige Anwendung und Ausführung solcher Versuche gesammelt, welcher später an den universeller wirkenden mineralischen Düngstoffen zur Hebung gekommen ist. Die durch Sprengel vorbereitete, darauf seit 1840 mit Liebig's gefeiertem Namen bezeichnete neue Aera der Agriculturchemie verfolgte in der ersten Zeit fast ausschließlich den Weg der elementaranalytischen Forschung über die Beziehungen der Luft, des Wassers, Bodens und Düngers zur Pflanzenernährung. Es handelte sich darum, die wesentlichen Elementarbestandtheile der Gewächse, und zwar nicht nur die an der Bildung der verbrennlichen organischen Substanz sich betheiligenden, sondern namentlich auch die aschegebenden oder sogenannten mineralischen quantitativ festzustellen, dann aber auch für jeden einzelnen den Nachweis seines Ursprungs und seines besonderen Antheils an der Ausbildung der einzelnen Pflanzenorgane zu liefern; die Einsicht, daß alle nicht in der Luft und deren

Niederschlägen enthaltenen Elementarbestandtheile der Pflanzen dem Boden entnommen werden und daher, sofern sie diesem fehlen, durch den Dünger hineinzubringen sind, führte zur Werthschätzung des letzteren auf Grund seiner elementaren Zusammensetzung und zur Auffindung eines Maßstabes, wonach die Wirkung jeder Düngerart und mit besonderer Bezugnahme auf das Bedürfniß der einzelnen Culturpflanzen schon im Voraus mit einiger Sicherheit zu beurtheilen, auch sogar der Geldwerth derselben aus der Analyse zu veranschlagen sei. Im Verlaufe dieser Forschungen mußte der anfänglich durch seine vorwiegend elementaranalytische Richtung engere und einseitige Gesichtskreis sich nothwendig erweitern, es mußte zu dem Thatsächlichen der Unentbehrlichkeit der Pflanzennahrungsstoffe das besondere chemische und physikalische Verhalten der in dem Dünger vertretenen oder ursprünglich im Boden enthaltenen Verbindungsformen derselben, ihre Wechselwirkung unter einander, ihr Verhalten zur Bodenfeuchtigkeit und zu den übrigen Bodenbestandtheilen, ferner ihre Abhängigkeit von der vitalen Action der aufsaugenden Organe der Pflanzen und endlich ihr sowohl activer als passiver Antheil an der ganzen organisch-chemischen Stoffmetamorphose in der lebenden Pflanze erforscht werden. Wie unmeßbar weit ab wir bis jetzt noch von der Erreichung dieses Zieles geblieben sind, dessen werden wir uns in jedem concreten Falle bewußt, wenn wir von allgemeinen als fest begründet geltenden Grundsätzen aus für ein einzelnes Beobachtungsresultat oder ganze Reihen derselben eine befriedigende Erklärung suchen, welche uns zugleich sichere Normen für die fernere praktische Anwendung geben soll.

Die sämmtlichen in der landwirthschaftlichen und agriculturchemischen Literatur über den Gyps niedergelegten Einzelbeobachtungen führen zu dem allgemeinen Gesammtresultate, daß der Gyps kein universell, sondern in jeder Beziehung nur einseitig wirkendes Düngungsmittel ist. Diese Einseitigkeit bezieht sich zunächst auf die Bodenarten und Bodenculturzustände, bei denen er sich wirksam zeigt. Während Felder von nicht gerade unerschöpflich erscheinender (wenigstens für Menschenalter ausreichender) Fruchtbarkeit durch Stallmist zu immer erneuter Ertragsfähigkeit gebracht werden, und der Stallmist in den meisten Fällen durch Peruguano, bald allein, bald unter ergänzender Beigabe von Superphosphat, auch wohl Kaliumsalzen, ebenso durch Knochenmehl ersetzt werden kann, auch relativ häufig und zwar namentlich für rübenartige Pflanzen, Kartoffeln ꝛc. die Düngung mit Substanzen, welche reich an löslicher Phosphorsäure sind, ausreicht, ferner auf jedem sauren Boden das kohlensaure Calcium die Fruchtbarkeit unfehlbar steigert, beobachtet man vom Gyps meist nur vereinzelt, und ohne daß bisher bestimmte Indicien für eine günstige Prognose hätten aufgefunden werden können, ähnliche Erfolge; bald sind es größere Bodenstrecken oder selbst ganze Länderdistricte, bald nur kleinere Oberflächen, wo er seinen alten Ruhm bewährt; im Ganzen begegnen wir aber weit häufiger Feldern und Wiesen, auf denen das Gypsen ohne allen deutlich hervortretenden Erfolg bleibt. Lassen wir uns durch solche Erfolglosigkeit nicht abschrecken, wiederholen wir vielmehr auf einem und demselben Boden den com-

parativen Gypsdüngungsversuch mit Ausdauer von Jahr zu Jahr, so werden wir auf einmal durch das glänzendste Resultat überrascht, aber eben so sehr, vielleicht schon im nächsten Jahre, wieder enttäuscht; oder umgekehrt, wo wir mit Hülfe des Gypses längere Zeit Kleeernten erzielt hatten, versagt er uns plötzlich seine Dienste, und eben so unerwartet erscheint später derselbe Boden wieder empfänglich für dieselben geworden. Zu den Besonderheiten des Gypses gegen viele andere Düngerarten gehört es ferner, daß er nicht bei allen Pflanzenarten in gleicher Weise fördernd auf das Wachsthum einwirkt, sondern vorzugsweise nur bei den zur Familie der Leguminosen gehörigen, nächstdem bei den Cruciferen (Raps, Kohlrüben ꝛc.) und nur ausnahmsweise bei Getreide oder andern Gräsern. Einseitig ist endlich auch die Richtung, in welcher das Wachsthum der von ihm influirten Pflanzen gefördert wird; wir bemerken dies besonders bei den um ihrer Samen willen angebauten Leguminosen, wie Erbsen und Bohnen: je wirksamer hier der Gyps sich zeigt, um so mehr überwiegt die Blatt-, Stengel- und Blüthenentwickelung gegenüber dem Fruchtansatze und findet mit dem Eintritt des letzteren noch keinen Abschluß, während bei normalem Wachsthume dieses gewissermaßen in zwei Perioden sich theilt, die eine bis zum Beginn der Fruchtentwickelung, die andere nur noch in untergeordnetem Grade oder gar nicht mehr auf Vermehrung der Blatt- und Stengelgebilde hingerichtet, vielmehr der Verwendung der in den Blättern assimilirten Stoffe zur Entwickelung der Fruchtorgane gewidmet. Es bewirkt bei solchen Gewächsen das Gypsen eine reiche Stroh- und schlechte Samenernte, im Gegensatze zu den phosphorsäurehaltigen Düngungsmitteln, deren Wirksamkeit häufig erst in dem Ausdreschresultate zum Vorschein kommt.

Die Menge von Gyps betreffend, welche zur Erzielung des höchsten durch ihn erreichbaren Grades von Wirkung nöthig ist, darf man, je nach der Bodenbeschaffenheit, der zu düngenden Frucht und nach anderen Umständen, namentlich nach dem Zerkleinerungsgrade und nach dem bei käuflichem Düngergypse zwischen weiten Grenzen schwankenden wirklichen Gehalte an schwefelsaurem Calcium, 100 bis 300 Kilogr. auf die Hektare annehmen. Größere Mengen, wenn sie auch, wie aus der Fruchtbarkeit einzelner gypsreicher Felder bei Jena und anderwärts hinreichend hervorgeht, sich niemals schädlich erweisen, bringen keinen Nutzen. Von einer den Culturzweck benachtheiligenden Wirkung des innerhalb der angegebenen Mengen verwendeten Gypses kann nur die Rede sein mit Bezug auf Erbsen, Bohnen, Saatwicken und Saatklee, also in den Fällen, wo durch den Gyps zwar eine Steigerung der Ernährungs- und Wachsthumsvorgänge, aber zum Nachtheil der Fruchtbildung verursacht wird; in solchen Fällen empfiehlt es sich, entweder auf den Gyps ganz zu verzichten oder das zu verwendende Quantum auf ein kleines Maß zu beschränken. Beim Ankaufe von Gyps ist es aber, ebenso wie bei allen andern käuflichen Düngmitteln, rathsam, denselben vorher analysiren zu lassen, da es vorkommt, daß ein käuflicher Gyps mehr als die Hälfte seines Gewichtes Verunreinigungen enthält.

Die früher vielfach erörterte Frage: ob es zweckmäßiger sei, den

Gyps vor seiner Verwendung als Düngungsmittel zu brennen oder ihn ungebrannt zu lassen, ist durch die Erfahrung längst dahin entschieden, daß das Brennen weder den zur schnelleren oder sicherern Auflösung nöthigen Grad der Zerkleinerung erleichtert und wohlfeiler macht, noch in irgend einer andern Weise die Wirkung unterstützt; es kann sogar das Brennen dadurch nachtheilig werden, daß, wenn der so vorbereitete Gyps vor oder bei dem Aussäen Nässe bekommt, er sich zusammenklumpt und so seine gleichmäßige Vertheilung erschwert ist. Was die zweckmäßigste Zeit der Aufbringung des Gypses betrifft, so sind darüber die Ansichten lange Zeit getheilt gewesen. Die Hauptsache, worauf es ankommt, ist nach den bisherigen Erfahrungen, eine möglichst gleichmäßige Vertheilung des Gypses. Diese wird am sichersten erreicht durch das Aufstreuen auf das Blatt, am besten kurz vor einem Regen, wodurch der Gyps von den Blättern herabgespült und in den Boden übergeführt wird. Im Allgemeinen darf man wohl annehmen, der richtigste Zeitpunkt für das Gypsen sei derjenige, wo die Bedingungen theils des Aufgelöstwerdens im Boden, theils der alsbaldigen Ueberführung des Gypses oder seiner Umsetzungsprodukte in die noch in jüngster Entwickelung stehenden Pflanzen obwalten; hieraus motivirt sich u. a. auch das bei den Erbsen mehrfach erprobte Verfahren, sie vor der Saat einzuweichen und in noch feuchtem Zustande mit etwa dem zehnten Theile ihres Volumens Gypsmehl zu bestreuen oder umzurühren, so daß dieses daran haftet; auch hat sich in manchen Fällen bei jungem durchwinterndem Klee da, wo jede andere Art der Gypsdüngung unwirksam geblieben war, ein guter Erfolg gezeigt, wenn der Gyps schon im Spätwinter auf den Schnee ausgesät und hierdurch nicht nur ein sicheres Auflösen und Eindringen in den Boden mittelst der Winterfeuchtigkeit, sondern zugleich das Vorhandensein der Lösung in der Umgebung der Wurzeln bei der ersten Regung der Frühjahrsvegetation gesichert wurde.

Für eine allseitig befriedigende Erklärung der Wirkungen des Gypses reichen die bisherigen wissenschaftlichen Untersuchungen nicht aus. Was zunächst seine Wirkung als directer Dünger, also als Pflanzennahrungsmittel, betrifft, so glaubte Boussingault nachgewiesen zu haben, daß er nur dadurch vortheilhaft wirke, daß er dem Boden Kalk zuführe, ein Ausspruch, der schon deshalb nicht begründet erscheint, weil das Gypsen sogar auf kalkhaltigem Boden günstige Erfolge gegeben hat. Aus allen Versuchen, unter denen besonders die von Pincus angestellten zu nennen sind, geht hervor, daß hauptsächlich die Schwefelsäure des Gypses vortheilhaft auf die Pflanzen einwirkt und wahrscheinlich zur Vermehrung der (schwefelhaltigen) Proteïnstoffe beiträgt. Im Allgemeinen sind aber diese direct düngenden Wirkungen des Gypses nur klein gegen die indirecten, welche hauptsächlich darin bestehen, daß er sehr viele Pflanzennährstoffe, welche im Boden in schwerlöslicher Form vorhanden sind, in leicht lösliche und von den Pflanzen aufnehmbare Verbindungen überführt. Nach dieser Richtung hin angestellte, zahlreiche Versuche lassen eine günstige Wirkung des Gypses erkennen besonders auf die Zersetzung von Silicaten und daraus folgende Löslichmachung von Kali und

Magnesia. Die Bindung von kohlensaurem Ammonium durch Gyps hat für die Wirkung des letzteren im Boden keine Bedeutung.

§. 271. Die eben erwähnte Eigenschaft des Gypses, unter geeigneten Umständen sich mit kohlensaurem Ammonium zu kohlensaurem Calcium und schwefelsaurem Ammonium umzusetzen, verwerthet man, um den Stallmist und andere Ammoniak abdunstende Dünggemische vor dem durch Verflüchtigung verursachten Verluste an Ammoniak zu schützen. Ob dieses leicht anwendbare und relativ wohlfeile Mittel die ihm vielfach zu Theil gewordene lebhafte Empfehlung wirklich verdiene, ist von anderer Seite stark bezweifelt worden. Es fragt sich zunächst, ob unter den hier in Betracht kommenden Umständen überhaupt Gyps und kohlensaures Ammonium auf einander wirken, da wir ja wissen, daß bei einer bis zu gewissem Grade beschränkten Feuchtigkeitsmenge umgekehrt kohlensaures Calcium und schwefelsaures Ammonium sich zu Gyps und kohlensaurem Ammonium umsetzen und letzteres, wenn die Luft hinreichend Zutritt hat, sich aus dem Gemische bis zum gänzlichen Verschwinden des Ammoniaks verflüchtigt. Aus der Erfahrung können wir diese Frage bejahend beantworten, da das Bestreuen des Mistes in Schaf- und Pferdeställen mit ganz trocknem Gyps, wenn derselbe nur in hinreichender Menge angewandt und gleichmäßig über die ganze Oberfläche vertheilt wird, den Ammoniakgeruch tilgt, auch der ferneren Entwickelung desselben bei täglich wiederholter Ausstreuung des Gypses dauernd vorbeugt oder ihn wenigstens auf ein die Geruchsorgane nicht mehr afficirendes Maß herabdrückt. Gleiche Erscheinungen hat man von der Durchschichtung des in Haufen gesetzten und an dem Bestreuen des auf der Dungstätte liegenden Düngers mit Gyps, ebenso wie von seiner Verwendung bei der Bereitung von Compost aus stickstoffreichen Materialien, beobachtet. Einen die etwaige Täuschung des Geruchsorgans ausschließenden Nachweis der Wirkung des Gypses auf Bindung des aus dem Dünger abdunstenden Ammoniaks, wenn derselbe einfach mit dem Dünger gemischt wird, ohne daß mehr wie die im Dünger enthaltene natürliche Feuchtigkeit mitzuwirken braucht, geben uns vergleichende aspiratorische Versuche, so veranstaltet, daß die Menge von Ammoniak quantitativ bestimmt wird, welche beim Hindurchleiten eines bestimmten Luftvolums durch ein mit ammoniakalischem Dünger gefülltes Rohr von der Luft entführt wird, je nachdem der Dünger in seiner ursprünglichen Beschaffenheit oder ein gleiches Quantum desselben vorher mit Gyps vermengt war. Einen solchen Versuch beschreibt Schulze folgendermaßen: Ein weites Glasrohr wurde mit einem Gemenge von 150 Gramm Pferdemist und 600 Gr. trocknem Sande locker gefüllt, darauf mittelst des Aspirators 114,5 Liter Luft hindurchgezogen, so daß die aus dem Rohre heraustretende Luft durch wässerige Salzsäure ging; der als Abdampfungsrückstand der letzteren bleibende Salmiak wog 85 Milligramm, entsprechend 27 Milligramm Ammoniak oder 22,26 Stickstoff, d. i. 0,0148 Gewichtstheile aus 100 Mist oder $^1/_{50}$ von dessen ganzem Stickstoffgehalte, wenn dieser 0,75 Procent betrug. Als derselbe Versuch wiederholt wurde mit der Modification, daß dem Gemenge von Mist und Sand noch 5 Gramm

Gyps in recht inniger Vertheilung beigemischt waren, resultirten als Abdampfungsrückstand der Salzsäure nur 7 Milligr. Salmiak, also 78 Milligr. weniger als aus dem nicht gegypsten Miste, welches einer durch den Gyps stattgefundenen Bindung von 24,66 Milligr. Ammoniak oder 20,5 Stickstoff, d. i. 0,01366 Procent des Mistes entspricht. Um die in 85 Milligr. Salmiak enthaltene Ammoniakmenge zu binden, würden bei vollständiger gegenseitiger Zersetzung mit Gyps von letzterem beinahe 137 Milligr. erforderlich sein; als bei einem neuen Versuche auf 150 Gr. Mist nur 150 Milligr. Gyps zugesetzt wurden, zeigte sich diese Menge zur Bindung des aus dem Miste abdunstenden Ammoniaks bei weitem nicht ausreichend: es wurden aus dieser im Uebrigen, namentlich auch, was die Zeitdauer des Hindurchziehens der Luft, nämlich 4 Stunden, betrifft, gleichbehandelten Mischung 64 Milligr. Salmiak erhalten, also nur um 21 Milligr. weniger als wo der Gyps ganz fehlte. Wir sehen also, daß die Bedingungen hier wesentlich andere sein mußten, als bei den Boussingault'schen Versuchen, durch welche nachgewiesen wurde, daß aus einem mehrere Tage der Luft ausgesetzten feuchten Gemenge von schwefelsaurem Ammonium und Kreide, in Folge der Umsetzung beider Salze zu schwefelsaurem Calcium und kohlensaurem Ammonium, welche Umsetzung also gerade entgegengesetzt derjenigen ist, durch welche der Gyps ammoniakbindend wirken soll, fast alles Ammoniak durch Verdunstung verloren ging, ebenso daß der Gyps die Verflüchtigung von kohlensaurem Ammonium nicht verhindern konnte, wenn ein dem Feuchtigkeitsgehalte nach mäßig feuchter Ackererde gleichendes Gemenge von gleichen Theilen Gyps und kohlensaurem Ammonium mit Quarzsand 8 Tage lang der Luft ausgesetzt blieb. Der Unterschied der beiderlei Bedingungen hier und bei den Versuchen mit Mist liegt einmal darin, daß in letzterem auf 27 Milligr. Ammoniak (entsprechend 77,4 neutralem kohlensaurem Ammonium) 5 Gr. Gyps oder auf 1 Theil Ammoniak 185 Gyps, auf 1 Theil kohlensaures Ammonium ungefähr 60 Theile Gyps kommen, der letztere also in relativ großem Ueberschuß vorhanden war und daher durch Massenwirkung die Affinitätseffekte zu Gunsten der Ammoniakbindung modificiren konnte; außerdem war auch das Feuchtigkeitsverhältniß ein ganz anderes als bei den Boussingault'schen Versuchen: rechnet man nämlich den Wassergehalt des Mistes zu drei Viertel des Gewichts, so kommen auf 112,5 Gramm Wasser nur 77,4 Milligr. kohlensaures Ammonium, zu deren Bindung 137 Milligr. Gyps ausreichen, dies entspricht 821 Gewichtstheilen Wasser auf 1 Theil Gyps; aus der Beschreibung der Boussingault'schen Versuche dagegen läßt sich, wenn auch die mitwirkende Wassermenge nicht angegeben ist, entnehmen, daß dieselbe höchstens das Zehn- bis Zwanzigfache von derjenigen des concurrirenden aber in diesem Sinne berechneten Gypses betrug. Als Beispiel der durch Gyps vermittelten Conservirung des Ammoniaks in Düngerjauche mag noch ein Versuch von Neßler dienen. Derselbe fand, daß für Düngerjauche, welche in 10,000 Theilen 28 Theile Ammoniak enthielt, 4 Proc. Gyps ausreichend waren, das Ammoniak zu binden; war kein Gyps zugesetzt, so gingen bei warmem windigem Wetter aus der in einem

flachen offenen Gefäße stehenden Jauche von 28 Theilen Ammoniak in 7 Tagen 25 verloren. — Die für den Praktiker wichtigste Frage ist: ob die Ausgabe für das Gypsen des Düngers sich durch dessen größeren Werth bezahlt macht oder andere hinreichend lohnende Erfolge daraus hervorgehen? Eine einfache Berechnung der durch die verwendete Gypsmenge möglichen Bindung von Ammoniak nach dem Ansatze, daß zu gegenseitiger Zersetzung von kohlensaurem Ammonium und Gyps auf 14 Gewichtstheile in jenem enthaltenen Stickstoffs 86 Gyps kommen, kann keine Antwort auf die Frage geben, da hier die zur vollständigen Verwerthung des Gypses in jenem Sinne erforderlichen Bedingungen, wie sie bei dem Mischen der beiderlei Salze in nur wässeriger Lösung obwalten, fehlen, und nicht einmal ein einigermaßen sicherer Anhalt zu Voraussetzungen über das Verhältniß der in dem Dünger vorhandenen resp. in den verschiedenen Zersetzungsstadien desselben sich bildenden Menge von kohlensaurem Ammonium zu seiner Gesammtmenge an Stickstoff gegeben ist. Wir sind daher ganz und gar auf comparative Versuche über die Leistungen gegypsten Düngers gegen ungegypsten angewiesen. Es sind dergleichen auch vielfach und unter möglichster Berücksichtigung aller einschlagenden Umstände veranstaltet worden; je öfter und vielseitiger aber diese Versuche wiederholt wurden, um so unsicherer erschienen die Erfolge, und viele Landleute, welche Jahre lang von den Wirkungen des Gypses auf den Dünger, schon wegen der erzielten Reinigung der Luft in den Ställen von den gesundheitsschädlichen ammoniakalischen Dämpfen und wegen der fast immer constatirten langsameren Zersetzung, Feuchterhaltung und Verhütung des als Zeichen einer fehlerhaften Zersetzung des Düngers angesehenen Schimmelns, befriedigt waren, kamen wieder davon ab, nachdem sie sich davon überzeugt zu haben glaubten, daß der eigentliche Werth des Düngers durch das Gypsen entweder überhaupt nicht nachweisbar vergrößert oder wenigstens der Aufwand an Kosten und Mühe nicht gedeckt werde. Aus den in der landwirthschaftlichen Literatur über diesen Gegenstand bekannt gewordenen Versuchen ist es ebenso wie aus zuverlässigen mündlichen Mittheilungen erfahrener Landwirthe schwer, sich eine feste Ansicht zu bilden. Von manchen dieser Versuche läßt sich der Grund errathen, warum sie resultatlos blieben: man hatte z. B. den Fehler begangen, mit dem Mist von Rindvieh anstatt von Pferden oder Schafen zu experimentiren, oder es wurden zur Vergleichung des Düngungseffectes gleiche Fuder des gegypsten und nicht gegypsten Mistes verwendet, obschon anzunehmen ist, daß durch den Gyps, wegen der verzögernden Wirkung, welche er auf den Verwesungsproceß ausübt, von ursprünglich gleichen Düngermengen eine größere Fuderzahl verursacht wird; oder die Bodenverhältnisse und die Früchte, zu denen gedüngt war, waren nicht geeignet zum Hervortreten der Wirkung eines in der aufgebrachten Düngermenge vertretenen größern Stickstoffgehaltes.

Die zur Einstreu in den Ställen erforderliche Gypsmenge ist von verschiedenen Umständen, namentlich von der Art der Fütterung, ob diese eine mehr trockne oder nasse ist, ferner von der Reichlichkeit des Streu-

strohs, von der trocknen oder feuchten Lage des Stalles, seiner Größe, der Temperatur, Jahreszeit 2c. abhängig: je mehr alle diese Bedingungen auf trockne Beschaffenheit des Mistes, Einwirkung der atmosphärischen Luft und schnelle Zersetzung hinwirken, um so mehr Gyps muß verwendet werden. Im Pferdestall rechnet man durchschnittlich für jedes Pferd täglich $^1/_4$ bis $^3/_4$ Pfund, im Schafstall auf je 100 Schafe 2 bis 8 Pfund. Um diese kleinen Portionen über den Boden des Stalles gleichmäßig vertheilen zu können, empfiehlt sich die vorherige Mengung derselben mit einer hinreichenden Menge von Sand oder wenigstens sandiger Erde. In Rindviehställen wird überhaupt nur dann das Gypsen von Bedeutung sein können, wenn es sich durch Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe (nicht zu verwechseln mit dem anderweitigen Mistgeruche!) motivirt; dieser Fall tritt u. a. ein in der heißen Jahreszeit, bei trocknem kräftigem Futter und wo die Einrichtungen getroffen sind, den Mist unter dem Vieh längere Zeit liegen zu lassen, nur ausnahmsweise auch bei der meist üblichen wöchentlich mindestens zweimaligen Entfernung desselben aus dem Stalle. Das Gypsen des Mistes auf der Düngerstätte geschieht zweckmäßig nach dem jedesmaligen Ausbringen desselben; man rechnet dazu auf je 100 Pfund frischen Mistes 2 bis $2^1/_2$ Pfund Gyps. Dasselbe, nach Umständen auch ein größeres Quantum, kommt bei der Bereitung von Düngergemischen aus stickstoffreichen organischen Massen zur Anwendung und zwar so, daß man diese damit durchschichtet, auch wohl beim Umstechen derselben das Einstreuen von Gyps wiederholt. Um das Ammoniak in der Jauche zu binden, ist auf 100 Pfund derselben ein Zusatz von 1 bis 2 Pfund Gyps ausreichend. Hierbei ist aber zu beachten, daß bei der unter Abschluß der Luft vor sich gehenden Fäulniß organischer Gemische, in welchen durch Gyps das Ammoniak zu schwefelsaurem Salze geworden war, der Zweck dieser Bindung vereitelt werden kann, indem es zu Schwefelammonium wird. In solchen Fällen motivirt sich mehr die Benutzung von Eisenvitriol, welches auch zur Desinficirung von menschlichen Entleerungen, Cloaken und anderen stinkenden Fäulnißgemischen ein weit wirksameres Mittel ist, als der zu solchen Zwecken gleichfalls viel empfohlene aber Ungenügendes leistende Gyps.

Das vielseitige landwirthschaftliche Interesse, welches der Gyps darbietet, lenkt unsere Aufmerksamkeit zugleich auf verschiedene ihn beigemengt enthaltende oder das Material zu seiner Bildung einschließende Stoffgemische, bei welchen, wenn sie als Düngungsmittel dienen, seine Mitwirkung nicht unbeachtet und unveranschlagt bleiben darf. Dahin gehören z. B. die Kalksuperphosphate, sofern zu ihrer Darstellung Schwefelsäure als Aufschließungsmittel des ursprünglich unlöslichen basisch phosphorsauren Calciums benutzt war, ebenso der mit Schwefelsäure versetzte Guano und mancherlei zuweilen umsonst oder sehr wohlfeil zu habende Abfälle chemischer Fabrikationen; ferner Schwefelkies und die denselben enthaltenden Erdgemische, wenn sie in kalkhaltigen Boden kommen; endlich und ganz besonders beachtenswerth die sehr gewöhnlich

durch Gypsgehalt ausgezeichneten torfigen oder Moder-Erden und deren Aschen.

§. 272. Verbindungen von schwefelsaurem Calcium mit schwefelsauren Alkalien kommen theils als Mineralien vor, theils lassen sie sich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile in dem entsprechenden Verhältniß und auch auf nassem Wege künstlich darstellen. Aus einer heißen hinreichend concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kalium, welche zugleich Gyps gelöst enthält, setzen sich beim Erkalten blättrige Krystalle des in Wasser wenig, in schwacher Salzsäure leicht löslichen schwefelsauren Calcium-Kaliums ab, dessen Zusammensetzung die Formel $(SO_4)_2\ Ca\ K_2 + H_2O$ ausdrückt. Die entsprechende Natriumverbindung kommt unter dem Namen **Glauberit** in monoklinen Krystallen in der Natur vor.

§. 273. **Phosphorsaures Calcium.** Ueber das Vorkommen desselben in der Natur ist das Wichtigste schon bei der Phosphorsäure mitgetheilt, und wird dies hier nach einzelnen Beziehungen nur noch weiter zu ergänzen sein. Wenn von dem Vorkommen von Phosphorsäure in Gebirgsarten, überhaupt in fossilen Gebilden die Rede ist, so denkt man gewöhnlich an phosphorsaures Calcium, da in der That die in relativ größten Mengen und am häufigsten auftretenden Phosphorsäureverbindungen das neutrale Calciumsalz, $(PO_4)_2\ Ca_3$, enthalten; indessen abgesehen von dem Wawellit (phosphorsaurem Aluminium), Vivianit (phosphorsaurem Eisenoxyd-oxydul) und anderen nicht gerade seltenen Phosphorsäure-Mineralien, ist es fraglich, ob wir berechtigt sind, für die in den verbreitetsten Gebirgs- und Bodenarten sparsam auftretenden Phosphorsäuremengen die Verbindungsform des phosphorsauren Calciums anzunehmen, oder ob nicht vielmehr in feuchten Erdgemischen, namentlich im gewöhnlichen Ackerboden, der größere Theil der Phosphorsäure an Eisen und Thonerde gebunden sei, und aus diesen Verbindungen erst durch die der Pflanzenernährung günstigen chemischen Vorgänge, etwa durch Einwirkung von kohlensaurem Calcium, welches in kohlensäurehaltigem Wasser gelöst ist, auf die Eisenverbindung oder durch die Bildung löslichen kieselsauren Calciums und dessen Einwirkung auf phosphorsaures Aluminium, erlöst und in die Calciumverbindung übergeführt werde. Es ist dies wiederum eins von den agriculturchemischen Kapiteln, welche uns auf unsere Unkenntniß der nächstliegenden und scheinbar einfachsten Verhältnisse hinweisen. Nur da, wo in Erdgemischen kohlensaures Calcium vorherrscht, z. B. in Kalkgebirgen und Mergelarten, darf wohl die bei der Analyse gefundene Phosphorsäure als neutrales phosphorsaures Calcium in Rechnung gebracht werden. Bei der Vergleichung der Kalksteingebirge nach ihrem Gehalte an phosphorsaurem Calcium giebt es gewisse allgemeine Verschiedenheiten: so sind z. B. die oberen Schichten der weißen Kreide in der Kreideformation ärmer an phosphorsaurem Calcium als die älteren tiefer liegenden, unter denen Ablagerungen mit einem bis über 10 Procent gehenden Gehalte an Phosphorsäure vorkommen; auch in vielen Mergeln ist phosphorsaures Calcium enthalten, und wenn auch dieser Gehalt nur Bruchtheile von Procenten beträgt, so

wird dadurch der Werth und die Wirksamkeit eines Mergels bedeutend erhöht.

Unter den Organismen ist es im Ganzen mehr die Thierwelt als das Pflanzenreich, worin die durch die Nahrung aufgenommene Phosphorsäure sich als phosphorsaures Calcium wiederfindet. Ablagerungen von phosphorsaurem Calcium in den Pflanzen kommen verhältnißmäßig nur sparsam vor; so fand man z. B. in dem Medullargewebe der auf den Inseln des ostindischen Archipels wachsenden Tectonia grandis Krystallnadeln von der Zusammensetzung $PO_4\ HCa + 2\ H_2\ O$. In den phosphorsäurereichen Pflanzenorganen ist das Verhältniß des Kalkes zu den übrigen basischen Oxyden ein solches, daß der aus der Zusammensetzung der überwiegend aus phosphorsauren Salzen bestehenden Asche berechnete Gehalt an phosphorsaurem Kalium, nächstdem phosphorsaurem Magnesium, meistens größer ist als an phosphorsaurem Calcium: in den Samen der Getreidearten kommen durchschnittlich auf 15 bis 30 Theile Kali und 8 bis 12 Magnesia nur 3 Theile Kalk, in den Samen der Hülsenfrüchte auf 35 bis 40 Kali und 8 bis 9 Magnesia 5 bis 6 Th. Kalk, in den Samen der Cruciferen auf 25 Kali 12 Magnesia und 14 Kalk; in Pflanzenaschen, welche neben phosphorsauren Salzen auch mehr oder minder große Mengen kohlensaurer Salze enthalten, läßt es sich nicht beurtheilen, wie vor der Einäscherung die einzelnen Basen auf die vorhanden gewesene Säure vertheilt waren, ob also und wie viel Kalk der Asche an eine entsprechende Menge der vorhandenen Phosphorsäure gebunden war.

Das Vorkommen des phosphorsauren Calciums im Thierkörper ist besonders reichlich vertreten durch das Skelet der Wirbelthiere, von dessen Zusammensetzung schon beim Phosphor und der Phosphorsäure, zum Theil auch, sofern es sich um das Verhältniß des phosphorsauren Calciums zum kohlensauren Calcium handelt, bei letzterem das Wichtigste gesagt ist. Es genüge daher hier zu wiederholen, daß der Gehalt der Knochen eines erwachsenen Säugethieres an phosphorsaurem Calcium durchschnittlich gegen 60 Procent, derjenige der Zähne durchschnittlich 67, des Zahnschmelzes bis gegen 90 Procent beträgt; bei den Vögeln ist er in den festen Theilen des Knochengerüstes mindestens ebenso groß als bei den Säugethieren; die Knochen der Reptilien sind im Allgemeinen etwas ärmer an Knochenerde als diejenigen der beiden obern Wirbelthierklassen; dasselbe gilt von den Knochen der Fische, hier zeigen sich aber bei verschiedenen Theilen des Skelets und zwischen den beiden großen Abtheilungen der Fische, auch innerhalb jeder Abtheilung unter den verschiedenen Gattungen Unterschiede von 40 bis über 65 Procent. Von dem Knochengerüste der Fische rührt der über 12 Proc. betragende Phosphorsäuregehalt des aus Fischresten dargestellten sogenannten Fischguanos her. Bei den Fischen schließen sich im Gehalte an phosphorsaurem Calcium an die Knochen die Schuppen an; derselbe beträgt hier durchschnittlich zwischen 35 und 45 Procent. Wie sehr bei der Ablagerung erdiger Substanz im Thierkörper immer das phosphorsaure Calcium das Hauptmaterial ist, sehen wir in den pathologisch

ossificirenden Geweben; ferner verdient bemerkt zu werden, daß die organische Substanz, in welche sich die Knochenerde einlagert, mit derjenigen der Knochen übereinstimmt; auch da, wo sie es ursprünglich nicht war, erleidet sie mit dem Eintritt der Ossification eine dahin gehende Veränderung. Die meisten übrigen thierischen Gewebe, mit Ausnahme etwa des elastischen Gewebes, wenn sie auch nicht der Herd der Ablagerung einer bemerklichen Menge von phosphorsaurem Calcium sind, enthalten wenigstens so viel davon, daß dasselbe in der Asche leicht nachgewiesen werden kann. Auch die in den thierischen Ernährungsflüssigkeiten enthaltenen Albuminate scheinen etwas phosphorsaures Calcium entweder als wesentlichen oder als constant auftretenden accidentellen Bestandtheil zu enthalten. Zum Verständniß des Ursprungs der in den Organen sich ablagernden Knochenerde ist es interessant, die mineralischen Bestandtheile der Milch und des Eigelbs in dieser Beziehung zu beachten: in jener besteht beinahe die Hälfte der Asche aus phosphorsaurem Calcium, der Procentgehalt der ganzen Milch daran ist 0,25 bis 0,29; die Asche des Eigelbes enthält über 20 Procent, wozu noch bei der Entwickelung des Embryos im Vogelei die Verwendung des Kalks der Eischale und des Phosphors in dem phosphorhaltigen Fette des Dotters kommt. Unter den pathologischen Gebilden des Thierkörpers sind außer den schon erwähnten Ossificationen gewisse Inkrustationen und Concretionen (Harnsteine) durch Gehalt an phosphorsaurem Calcium ausgezeichnet. Ob in dem Harn der Fleischfresser und Omnivoren das phosphorsaure Calcium nur den Bestandtheilen nach oder als eine Lösung von $(PO_4\ H_2)^2\ Ca$ enthalten sei, ist schwer zu entscheiden; aus gesundem Harn setzt sich nach dem Vermischen mit etwas Chlorcalcium, besonders wenn er etwas eingedampft war, ein krystallinisches Salz von der Zusammensetzung $PO_4\ HCa$ ab. Der Harn der Pflanzenfresser enthält überhaupt keine Phosphorsäure, die Ausscheidung der nicht assimilirten oder aus dem Stoffumsatze verbrauchten geschieht hier durch die Fäces, und deren Zusammensetzung ist eine solche, daß wenigstens ein Theil der darin enthaltenen Phosphorsäure als Calciumsalz angenommen werden muß. Bei den Fleischfressern, welche mit dem Fleische zugleich Knochen verzehren, findet man die Fäces oft zum großen Theile aus Knochenerde bestehend; dies hat auch Anwendung auf die urweltlichen Thiere, deren fossile, an einzelnen Orten massenhaft aufgefundene Fäcesreste (Koprolithen) wegen ihres Gehaltes an phosphorsaurem Calcium als Düngungsmaterial dienen.

§. 274. Von den einzelnen Verbindungsformen des phosphorsauren Calciums sind die wichtigsten folgende:

Neutrales phosphorsaures Calcium, $(PO_4)_2\ Ca_3$, dreibasisch phosphorsaurer oder gewöhnlicher phosphorsaurer Kalk genannt, enthält in 100 Theilen 45,8 Phosphorsäure und 54,2 Kalkerde. Das Vorkommen der Phosphorsäure in der Natur ist durch dieses Salz mehr als durch jede andere phosphorsaure Verbindung repräsentirt; als reine Verbindung tritt es aber nirgends auf, sondern entweder nur im Gemenge (wenn auch zuweilen weit prävalirend) mit kohlensaurem Calcium,

phosphorsaurem Magnesium und anderen Substanzen, oder in chemischer Verbindung mit Chlor- resp. Fluorcalcium. Letztere Verbindung ist der Apatit in seinen verschiedenen Abänderungen; in Bezug auf die Zusammensetzung heißt derselbe nach dem Gehalte an Chlorcalcium oder Fluorcalcium Chlorapatit, resp. Fluorapatit, $3\,[(PO_4)_2\,Ca_3] + Ca\,Fl_2$ oder $Ca\,Cl_2$, auch wohl Ca Fl Cl. Der Aggregation nach unterscheidet man die spathig krystallinischen Abänderungen als Apatitspath, die fasrig-strahligen, nierenförmigen und traubigen als fasrigen Apatit oder Phosphorit, die erdigen als erdigen Phosphorit. Die große landwirthschaftliche Bedeutung, welche der Apatit erlangt hat, seitdem man die Phosphorsäure als einen der wichtigsten Pflanzennahrungsstoffe würdigt, mußte nothwendig die Aufmerksamkeit auf das Vorkommen des Apatits und besonders auf Lagerstätten, von welchen er in größeren Mengen bezogen werden kann, hinlenken. Er findet sich eingewachsen in vielen Graniten, in Hornblendegestein, Gneiß, Glimmerschiefer, Talkschiefer, Chloritschiefer, körnigem Kalk, auch in Basalten und anderen vulkanischen Gesteinen, ferner in Drusenräumen und auf Erzgängen; zu den wegen des reichlichen Auftretens berühmt gewordenen Fundorten von Phosphorit gehört eine mächtige Gangausfüllung im Thonschiefer zu Logrosan bei Estremadura in Spanien; auch ist unter den durch massenhaftes Auftreten ausgezeichneten Fossilien dieser Art der im verwitterten Dolerit bei Hanau lagerartig vorkommende Osteolith zu nennen, 36,88 Proc. Phosphorsäure und 49,44 Kalkerde enthaltend und wahrscheinlich von durch Verwitterung verändertem Apatit herrührend. Der Apatit krystallisirt in farblosen oder durch verunreinigende Beimengungen verschiedentlich gefärbten regelmäßigen sechsseitigen Säulen des drei- und einaxigen Systems; die Krystalle sind meistens kurz bis tafelartig, die Textur blättrig oder fasrig, das spec. Gewicht = 3,17 bis 3,25.

In neuerer Zeit sind verschiedene andere durch ihren reichen Gehalt an phosphorsaurem Calcium ausgezeichnete Naturerzeugnisse der landwirthschaftlichen Benutzung als Handelswaare aufgeschlossen. Dahin gehören außer dem früher schon erwähnten Mejillonesguano der Baker-, Howland- und Jarvis-Guano von den gleichnamigen Koralleninseln des stillen Oceanes; diese Inseln liegen in der Nähe des Aequators zwischen 155 und 180° westlicher Länge von Greenwich, sind fast ohne Trinkwasser, ohne Vegetation und der Versammlungsort unzähliger von Fischen lebender Vögel, deren angehäufte Excremente und todte Körper ausgedehnte Ablagerungen bilden. Von dem peruanischen Guano unterscheidet sich die Masse dieser Guanosorten ebenso wie diejenige des südafrikanischen Guano's von Ichabon durch wenig organische Substanz, Stickstoff und Kali, ist aber dafür um so mehr ausgezeichnet durch die darin enthaltenen ungefähr 80 Procent phosphorsaures Calcium, woneben noch einige Procent Gyps vorzukommen pflegen. — Eine andere durch den Handel uns zugeführte Masse ähnlicher Zusammensetzung ist der Sombrerit oder Sombrerophosphorit von der westindischen Insel Sombrero; derselbe existirt in zwei verschiedenen Arten, von denen die eine oolithartige Struktur und verschiedene Färbung besitzt und außer

phosphorsaurem Calcium noch Kieselerde, Phosphate von Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde ꝛc. enthält, die andere ist von mehr derber Struktur und weißlicher Färbung und besteht neben etwas kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium hauptsächlich aus neutralem phosphorsaurem Calcium.

Zur künstlichen Darstellung von neutralem phosphorsaurem Calcium fällt man eine Lösung von Chlorcalcium mit phosphorsaurem Natrium, oder man setzt eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium langsam zu einer Chlorcalciumlösung, so daß letztere im Ueberschuß bleibt. Neutrales phosphorsaures Calcium ist ferner der Hauptbestandtheil des durch Uebersättigen einer Auflösung von Knochenerde in Salzsäure mit Ammoniak erhaltenen Niederschlages. Diese Niederschläge sind ähnlich gefälltem Thonerdehydrat durchscheinend flockig gelatinös; nach dem Auswaschen getrocknet backen sie zu einer weißlichen, bröckligen, amorphen Masse ein, welche lufttrocken 5 bis 6 Moleküle, bei 100° getrocknet 1 Mol. Wasser zurückhält; bei sehr hohen Hitzegraden schmilzt sie und hat nach dem Erstarren ein porzellanartiges Ansehen. In Glasflüssen löst sie sich auf und giebt dem Glase, indem sie beim Erstarren sich in fein vertheiltem Zustande darin abscheidet, das bekannte Milchglasansehen. Krystallisirt erhält man die Verbindung, wenn man pyrophosphorsaures Calcium, $P_2\ O_7\ Ca_2$, mit Wasser auf 280° erhitzt; indem das Salz hierbei in freie Phosphorsäure und neutrales phosphorsaures Calcium zerfällt, scheidet sich letzteres krystallinisch und zwar in rectangulären Tafeln ab.

Von größtem Interesse für uns ist die genauere Kenntniß von den Löslichkeitsverhältnissen des neutralen phosphorsauren Calciums. In Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen und ähnlichen Flüssigkeiten ist es völlig unlöslich. In reinem Wasser erscheint es bei oberflächlicher Betrachtung gleichfalls unlöslich, ist es aber nicht im strengen Sinne des Wortes; es zeigt sich dabei eine große Verschiedenheit je nach den Aggregatformen des Salzes und der vorausgegangenen Behandlung, welche es erfuhr, dann aber auch nach der Gegenwart von Kohlensäure, Alkalisalzen und gewissen organischen Stoffen. Nach Völker lösen 10000 Theile Wasser 9,79 Th. frisch gefälltes neutrales phosphorsaures Calcium, von geglühtem aber nur 0,31 Th.; Apatit ist selbst in kohlensäurehaltigem Wasser noch viel weniger löslich: pulverisirt und mit dem Wasser geschüttelt braucht er mindestens die 100000fache Gewichtsmenge zur Lösung. Liebig ermittelte die Löslichkeit des durch Fällung dargestellten und nicht geglühten neutralen phosphorsauren Calciums in kohlensäurehaltigem Wasser dahin, daß 1 Liter des letzteren 0,663 Gr. löst, beim Kochen aber 0,5 Gr. des gelösten Salzes sich wieder abscheiden, also nur 0,163 Gr. gelöst bleiben (vgl. übrigens §. 141). Lassaigne löste mit 1 Liter Wasser, welches etwas mehr als das gleiche Volumen Kohlensäure enthielt, 0,166 Gr. phosphorsaures Calcium aus frischen Knochen, und nur 0,06 Gr. aus solchen Knochen, welche 20 Jahre in der Erde gelegen hatten; 1 Liter Wasser, welchem $^1/_{10}$ seines Gewichts Chlornatrium zugesetzt war, löste 0,933 Gr. Knochenerde. Aehnlich wie Kochsalz steigern auch andere Alkali-, namentlich Ammoniumsalze, die Löslichkeit des

neutralen phosphorsauren Calciums in Wasser um ein Bemerkliches. Für die Erörterung der Frage, ob und in wie weit es nöthig sei, das Knochenmehl und andere Düngungsmittel, welche die Phosphorsäure in der Verbindungsform der Knochenerde enthalten, mit besondern Mitteln zur Aufschließung der Phosphorsäure zu behandeln, ist es wichtig zu wissen, daß bei der Fäulniß der organischen Substanz der Knochen sich Produkte bilden, welche die Löslichkeit des phosphorsauren Calciums erhöhen; man kann sich hiervon überzeugen, wenn man die Phosphorsäuremengen in den Wasserauszügen aus dem in Fäulniß begriffenen Knochenmehl mit denjenigen aus ungefaultem vergleicht: jene wird man stets größer finden. Daß der Grad der Löslichkeit des phosphorsauren Calciums der gehörig zerkleinerten und im Boden zur Fäulniß disponirten Knochen für die Pflanzenernährung ausreicht, und daher anderweitige die Aufschließung ergänzende Vorbereitungen des Knochenmehls zur Düngung unnöthig sind, lehrt die Erfahrung an den Wirkungen dieser Düngung, es handelt sich also nur darum, bei der Knochenmehlbereitung den gehörigen Zerkleinerungsgrad zu bewirken, welcher eine so wesentliche Bedingung des im Boden hinreichend schnell eintretenden Fäulnißprocesses ist, wozu allerdings noch entweder die gleichmäßige Vertheilung des Knochenmehls in der Ackerkrume oder die Application desselben an den Stellen, wo die Hauptmasse der Wurzeln sich ausbreitet und die durch die Bodenbeschaffenheit gegebenen Bedingungen der Fäulniß hinzukommen müssen. Da das geglühte phosphorsaure Calcium schon an und für sich viel weniger löslich ist als das frisch gefällte oder dasjenige, wie es sich in den Knochen befindet, so ist leicht begreiflich, daß von der Phosphorsäure gebrannter Knochen, selbst wenn sie feingemahlen in den Boden kommen, entweder gar keine deutlich hervortretende oder höchstens eine sehr verlangsamte, also den Düngungszwecken nicht entsprechende Wirkung hervorgebracht wird; es ist hiernach u. a. auch der relativ sehr verminderte Düngungswerth der Phosphorsäure in der Knochenkohle der Zuckersiedereiabfälle zu beurtheilen.

Das sicherste Mittel, die Phosphorsäure des neutralen phosphorsauren Calciums im Phosphorit, Osteolith, den Guanosorten und ähnlichen Substanzen zu schnellerem und höherem Düngungseffekte zu bringen, ist die Behandlung dieser Stoffe mit derjenigen Menge einer starken Säure, welche dem neutralen phosphorsauren Calcium so viel Kalk entzieht, daß aus dieser unlöslichen Verbindung das lösliche zweifachsaure Salz wird (Superphosphat). Ist neben dem phosphorsauren Calcium kohlensaures vorhanden, so wird die Menge der Säure entsprechend größer sein müssen. Unter den für diesen Zweck in Frage kommenden Säuren empfiehlt sich schon durch ihren unter den meisten Umständen niedrigsten Preis bei gleicher chemischer Wirkung die Schwefelsäure. Die vortheilhafteste Bereitung der Superphosphate knüpft sich an die Bedingung der Verwendung der rohen Kammersäure aus Schwefelsäurefabriken und erfordert Manipulationen, welche in einer Fabrikeinrichtung relativ leicht ausführbar sind, während sie bei aller Einfachheit dem Landmann kaum ausführbar erscheinen; aber auch wenn er die

nöthigen Einrichtungen und die gehörige technische Kenntniß davon hätte, würde sich ihm doch immer der Ankauf der Superphosphate zu dem im Handel für eine bestimmte Menge Phosphorsäure normirenden Preise am vortheilhaftesten herausstellen. Da die durch die Wirkung der Schwefelsäure löslich gemachte Phosphorsäure von dem gebildeten Gyps nicht getrennt wird, so sind die Hauptbestandtheile der Superphosphate zweifach-saures phosphorsaures Calcium und Gyps. Darf man nun auch voraussetzen, daß das in den Boden gebrachte lösliche Calciumsalz durch Einwirkung des kohlensauren Calciums, welchem es hier begegnet, wieder in unlösliches einfach-saures oder selbst neutrales Salz umgewandelt wird, ehe es in die Pflanzen übergeht, so sind doch diese Salze mit dem veränderten Molekularzustande ungleich löslicher, den besonderen Einwirkungen der Bodenflüssigkeit und der Aufsaugung durch die Pflanzenwurzeln in wesentlich gesteigertem Grade zugänglich geworden.

Die zur Aufschließung des neutralen phosphorsauren Calciums nöthige Menge von Schwefelsäure berechnet sich darnach, daß dasselbe löslich wird, wenn es etwa die Hälfte bis zwei Drittel seines Kalkes an die Schwefelsäure abgegeben hat; hieraus ergiebt sich zugleich die Menge von Gyps, welche sich daneben bildet. Steigert man die Menge der Schwefelsäure bis auf ein dem ganzen in dem Kalkphosphate enthaltenen Kalke gleiches Aequivalent, so wird die Phosphorsäure gänzlich vom Kalk getrennt und es bleibt in der gebildeten Lösung derselben nur eine gewisse Menge Gyps gelöst. Bemerkt zu werden verdient noch, daß geglühtes phosphorsaures Calcium von Schwefelsäure schwerer gelöst wird als ungeglühtes. — Von Salzsäure und Salpetersäure sind zur Auflösung des neutralen phosphorsauren Calciums diejenigen Mengen erforderlich, wodurch ihm zwei Drittel des Kalkes entzogen werden; da die so entstehenden Calciumsalze leicht löslich sind, das ganze Gemisch also zu einer klaren Flüssigkeit wird, so erscheint äußerlich die Wirkung jener Säuren mehr als der Vorgang einer eigentlichen Auflösung, und diese erfolgt zugleich leicht und schnell. A. Crum bestimmte vergleichend die Mengen verschiedener Säuren, welche zur Auflösung von (durch Fällung dargestelltem) neutralem phosphorsaurem Calcium erforderlich sind; er wandte die Säuren so verdünnt an, daß auf je 1 Mol. derselben 1000 Mol. Wasser kamen; zur Bestimmung des von diesen verdünnten Säuren bei 37° gelösten phosphorsauren Calciums wurde eine gewogene Menge desselben mit einer gleichfalls gewogenen Menge der Säure 2 Stunden lang in Berührung gelassen und darin umbewegt; der ungelöst gebliebene Theil wurde dann filtrirt, geglüht und gewogen; er zeigte sich bei der damit vorgenommenen Prüfung unverändert; es ergab sich, daß zur Auflösung von 1 Mol. neutralen phosphorsauren Calciums von Salpetersäure, desgleichen Salzsäure 2 Mol. erforderlich sind, von Schwefelsäure jedoch, ebenso von Weinsäure, Aepfelsäure, Milchsäure und Essigsäure nur ungefähr $1\frac{1}{2}$ Mol. Den Umstand, daß die organischen Säuren mehr auflösen als die Salpetersäure und Salzsäure, glaubt Crum durch die Annahme, die dabei entstehenden Salze dieser Säuren

dienen selbst als Lösungsmittel für neutrales phosphorsaures Calcium, erklären zu dürfen.

§. 275. Einfach-saures phosphorsaures Calcium (früher zweibasisch phosphorsaurer Kalk genannt), $PO_4\ HCa + 2\ H_2\ O$, ist Hauptbestandtheil des als Medicament früher geschätzten, in seinem Innern strahlig krystallinischen Belugensteins, d. i. einer Concretion in den erweichten Uretheren und der Cloake des Hausenfisches; kommt auch unter dem Namen Brushit in einigen Guanosorten vor. Von derselben Zusammensetzung ist der aus schwach saurer Lösung von Chlorcalcium durch gewöhnliches phosphorsaures Natrium gebildete Niederschlag; derselbe ist je nach dem Verdünnungsgrade der Lösung, aus welcher er sich bildete, und nach andern obwaltenden Bedingungen amorph und dann in schwachen Säuren leicht löslich, oder besteht aus kleinen Krystallnadeln, welche sich weniger leicht in Säuren lösen; die Umwandlung des amorph gefällten Salzes in die krystallinische Modification geschieht durch Zusatz von Essigsäure, welche, wenn der Niederschlag aus nur mäßig verdünnter Lösung erfolgt war, selbst bei nachheriger Verdünnung mit Wasser nur schwer lösend wirkt, während der gleich von vornherein von verdünnter Lösung gebildete Niederschlag bei Zusatz von Essigsäure leicht und schnell verschwindet. Ein ähnliches verschiedenes Verhalten zeigt die Essigsäure, wenn man eine Auflösung von Knochenerde in Salzsäure mit essigsaurem Alkali versetzt, bis keine freie Salzsäure, sondern nur Essigsäure darin ist: war die Lösung einigermaßen concentrirt und besonders erwärmt, so schlägt sich einfach-saures phosphorsaures Calcium fein krystallinisch nieder, war sie verdünnt, so bleibt sie beim Uebersättigen mit essigsaurem Alkali klar. Sind die Bedingungen derartig, daß die Krystallisation des Salzes langsam geschieht, so bilden sich nicht nadelförmige Krystalle, sondern feine Blättchen, welche unter dem Mikroskope als tafelförmige rhombische Prismen erscheinen. Bei 150^0 verliert das Salz sein Krystallwasser.

Das zweifach-saure phosphorsaure Calcium (saurer phosphorsaurer Kalk, einbasisch phosphorsaurer Kalk oder Kalksuperphosphat), $(PO_4\ H_2)^2\ Ca + H_2\ O$. Dieses Salz ist in der durch eine entsprechende Menge Phosphorsäure oder einer andern Säure bereiteten Lösung des neutralen oder einfach-sauren phosphorsauren Calciums enthalten; beim Eindampfen der Lösung scheidet es sich in feinen Krystallblättchen aus. Es schmeckt und reagirt stark sauer; an der Luft wird es feucht und schmierig; in Wasser löst es sich leicht; versetzt man die wässerige Lösung mit Alkohol, so schlägt sich ein basischeres Salz nieder. Beim Erhitzen verliert es zuerst das Krystallwasser, dann bei Steigerung der Hitze (200^0) zersetzt es sich in Wasser, pyrophosphorsaures Calcium und Metaphosphorsäure und schmilzt beim Glühen zu einem klaren in Wasser unlöslichen Glase, welches aus reinem metaphosphorsaurem Calcium besteht. In starker Glühhitze zersetzt es sich mit Kohle, wie es bei der Phosphorbereitung geschieht, so daß Kohlenoxyd, Phosphor und neutrales phosphorsaures Calcium entstehen.

§. 276. Kieselsaures Calcium, $Si\ O_3\ Ca$, kommt wasserfrei

in der Natur unter dem Namen Tafelspath oder Wollastonit in weißen krystallinischen Massen vor, hat ein spec. Gewicht von 2,8 bis 2,9 und schmilzt in starker Hitze. Sowohl im ursprünglichen Zustande, wie nach vorausgegangener Erhitzung wird dieses Silicat durch wässerige Salzsäure leicht zersetzt unter Abscheidung von Kieselgallerte. Der durch amorphe Kieselerde in Kalkwasser sich bildende pulverförmige Körper hat eine dem Tafelspath ähnliche Zusammensetzung.

Außer diesem Kalksilicat giebt es noch mehrere andere, von denen einzelne zu den nicht selten vorkommenden und auch in gewöhnlichen Erdgemischen enthaltenen Mineralien gehören; besonders zahlreich sind aber sowohl in der Mineralwelt wie unter den kieselsäurehaltigen technischen Erzeugnissen solche kieselsaure Calciumverbindungen vertreten, welche neben dem Kalk noch Alkalien und andere Basen enthalten. Auch in freilich nur verdünnter wässeriger Lösung kann kieselsaures Calcium enthalten sein, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei den Vorgängen im Erdboden sich häufig eine solche Verbindung auf die eine oder die andere Weise bilde, sei es nun bei der Verwitterung von Gesteinen entsprechender Zusammensetzung, oder durch Einwirkung amorpher Kieselerde auf kohlensaures Calcium; aus der Bildung solchen löslichen kieselsauren Calciums leitet P. Thénard die bereits bei Gelegenheit der Besprechung der Löslichkeitsverhältnisse des phosphorsauren Calciums erwähnte Umsetzung des phosphorsauren Aluminiums zu schwefelsaurem Calcium und kieselsaurem Aluminium her.

Verbindungen von Kieselsäure mit Calcium oder Kalium und Natrium bilden den Hauptbestandtheil der nicht bleihaltigen weißen Gläser.

Unter den Doppelsilicaten des kieselsauren Calciums mit Kalium resp. Natrium mögen noch genannt werden der Apophyllit und der Pektolith.

§. 277. Das unterchlorigsaure Calcium, $(Cl\,O)^2\,Ca$, ist nur im Gemenge mit Chlorcalcium bekannt; ein solches Gemenge ist der Chlorkalk, über dessen Natur und Bildungsweise schon bei der unterchlorigen Säure die nöthige Belehrung gegeben ist. Neben etwas ungebundenem Kalkhydrat enthält er gleiche Aequivalente beider Salze; seine Zusammensetzung können wir am besten durch die empirische Formel $Ca\,Cl_2\,O.\,H_2\,O$ ausdrücken. Da beim Behandeln mit Säuren auch das Chlor aus dem Chlorcalcium frei gemacht wird, so berechnet sich darnach der Gehalt des reinen Präparates an wirksamem Chlor zu 48,96 Procent.

Chlor wirkt nicht auf wasserfreien Kalk und auf kohlensaures Calcium, von Kalkhydrat aber und dessen wässerigen Gemischen wird es unter Wärmeentwickelung schnell absorbirt. Die Darstellung des Chlorkalkes ist, da derselbe eine sehr ausgedehnte technische Verwendung als Bleich- und Desinficirungsmittel findet, Gegenstand großen Fabrikbetriebes; sie geschieht einfach durch Einführung von gewaschenem Chlorgas, welches aus durch Wasserdampf erhitzten Gefäßen entwickelt wird, in Räume, worin das trockene Kalkhydrat auf geeigneten Unterlagen dünn ausgebreitet ist; dabei muß Erhitzung vermieden werden, da diese die Bildung

von chlorsaurem Calcium verursacht, weshalb anfangs die Chlorentwickelung gehörig gemäßigt wird. Ein Theil des Kalkes entgeht der Einwirkung des Chlors, bleibt daher dem fertigen Chlorkalk beigemischt und trägt zur besseren Haltbarkeit des Produktes, welches an einem kühlen Orte und unter Licht- und Luftabschluß aufzubewahren ist, bei; die Menge des wirksamen Chlors, welche nach obiger Berechnung fast 49 Procent ausmachen sollte, beträgt in dem guten käuflichen Fabrikate nur 25 bis 30 Procent. Die Bezeichnung des Gehaltes einer Chlorkalksorte an den bei der praktischen Verwendung in Betracht kommenden wirksamen Bestandtheilen geschieht entweder durch den Zahlenausdruck der Gewichtsprocente wirksamen Chlors oder nach dem Gay-Lussac'schen Vorschlage, so daß die Zahl der Liter dieses Chlors, für 0° und 760 Mm. Druck, angegeben wird, welche sich auf 1000 Gramm Chlorkalk berechnen. Unter den zur Prüfung der Güte eines Chlorkalks dienenden Mitteln ist das von Penot angegebene und von Mohr modificirte Verfahren am meisten zu empfehlen: dasselbe beruht auf der Bestimmung der Menge arseniger Säure, welche durch den Chlorkalk in alkalischer wässeriger Lösung zu Arsensäure umgewandelt wird, und soll hier nicht näher beschrieben werden.

Der Chlorkalk ist eine gewöhnlich schwach feuchte, weiße Masse von trockner Beschaffenheit und dem der unterchlorigen Säure eigenthümlichen Geruche. An der Luft wird er wegen seines Gehaltes an Chlorcalcium, welches bis zum Zerfließen Wasser aus der Luft anzieht, feucht; zugleich wirkt die atmosphärische Kohlensäure zersetzend auf das unterchlorigsaure Calcium: es bildet sich kohlensaures Calcium und die unterchlorige Säure wird frei, wobei ein Theil derselben sich sogleich in Chlor und Sauerstoff zersetzt, der Sauerstoff kann aber im status nascendi auf das Chlorcalcium wirken, so daß dessen Chlor gleichfalls frei wird, und so verwandelt sich unter fortgesetzter Verbreitung von Unterchlorigsäure- und etwas Chlorgas in der Luft allmälig der größte Theil des festen Rückstandes in kohlensaures Calcium. Alle starken Säuren wirken schnell zersetzend auf den Chlorkalk, wobei, je nach der Art und Menge der Säure, der Menge des mitwirkenden Wassers und andern begleitenden Umständen, die Beschaffenheit der Produkte verschieden sein kann, immer aber giebt sich die freigewordene unterchlorige Säure an den chemischen Wirkungen auf die von ihr in dem Gemische betroffenen Substanzen und sofern sie verdunstet, nach außen hin zu erkennen. Der Chlorkalk verwandelt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Sauerstoff, auch wohl zuweilen etwas Chlorgas, in ein Gemenge von Chlorcalcium und chlorsaurem Calcium. Durch Wasser läßt sich das Chlorcalcium und das unterchlorigsaure Calcium aus dem Chlorkalk ausziehen; bei Anwendung von 10 Theilen Wasser auf 1 Theil Chlorkalk geht die ganze wirksame Substanz nebst etwas Kalk in die Lösung über; das Filtrat ist eine wasserhelle Flüssigkeit von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure und schrumpfendem Geschmack, reagirt alkalisch, ist von geringerer Beständigkeit als der trockene Chlorkalk; entwickelt selbst in verschlossenen Gefäßen und besonders bei Lufteinwirkung Sauerstoffgas, wobei ihre

bleichende Eigenschaft verloren geht; directes Sonnenlicht sowie Erhitzung bis zum Kochen beschleunigen sehr die Zersetzung, wobei gleichfalls Sauerstoff frei wird und chlorsaures Calcium sich bildet. Auf der Geneigtheit der in einer wässerigen Lösung von Chlorkalk enthaltenen unterchlorigen Säure, verschiedene Metallhydroxyde, namentlich diejenigen des Kupfers, Eisens, Kobalts und Nickels zu einer eigenthümlichen Art von Superoxyd zu oxydiren, und auf der Eigenschaft dieser Verbindungen, den aufgenommenen Sauerstoff beim Erhitzen des wässerigen Gemisches abzugeben, ihn aber aus noch nicht zersetzter unterchloriger Säure sofort wieder zu binden, beruht ein interessantes Verfahren der Entwickelung von Sauerstoff; man braucht nur in eine klare Chlorkalklösung ein solches Hydroxyd, am besten Kobalthydroxyd zu bringen oder einfach eine Kobaltoxydlösung der Chlorkalklösung beizumischen und die Flüssigkeit dann zu erhitzen.

Wegen der gewerblichen und sonstigen praktischen Verwendung des Chlorkalks darf auf das bei der unterchlorigen Säure Gesagte verwiesen werden. Wenn Chlorkalk von allen andern ähnlichen und ähnlich wirkenden Verbindungen als Fabrikat und Handelswaare überwiegend den Vorzug behauptet, so erklärt sich das aus der Wohlfeilheit des Kalkes, noch mehr aber aus der trocknen Beschaffenheit und den dadurch gegebenen günstigen Bedingungen für Aufbewahrung und Versendung, sowie aus der relativ großen Haltbarkeit.

Magnesium.

Zeichen: Mg, Atomgewicht = 24.

§. 278. Das Vorkommen von Magnesiumverbindungen in der Natur betreffend gilt im Allgemeinen dasselbe wie von den Calciumverbindungen, Talk, Chlorit, Speckstein, Serpentin, Hornblende, Augit und andere Silicatverbindungen des Magnesiums gehören zu den Mineralien, welche einen theils vorwaltenden, theils mehr untergeordneten, aber nie fehlenden Bestandtheil der weit verbreitetsten Gebirgsarten und der von diesen stammenden Trümmer- oder Verwitterungsgesteine ausmachen. Nächst ihnen ist das kohlensaure Magnesium sowohl für sich (Magnesit) als mit kohlensaurem Calcium vergesellschaftet (Dolomit), eines der Materialien, welche sich an der Zusammensetzung der festen Erdrinde reich betheiligen. Mehr in wässeriger Lösung als unter den festen Gebilden der Erdoberfläche vertreten sind Chlormagnesium und schwefelsaures Magnesium. Der Gehalt des Meerwassers an Magnesiumverbindungen (unter denen eine dem ganzen Bromgehalte entsprechende Menge Brommagnesium) kann für den großen Ocean zu ungefähr $^1/_2$ Procent vom Gewicht des Wassers angenommen werden, also etwas weniger als $^1/_5$ des Chlornatriums. Ebenso wie das Meerwasser enthalten auch die meisten Soolwässer Chlormagnesium, darunter manche so reichlich, daß dieses Salz einen vorwaltenden Bestandtheil der Mutter-

laugen ausmacht. Dieses Vorkommen erinnert an die schon beim Kochsalz erwähnten Begleiter des Chlornatriums im Staßfurter Abraumsalze, darunter die als besondere Mineralien unterschiedenen Magnesiumverbindungen; besonders den Karnallit $Mg\,Cl_2 + K\,Cl + 6\,H_2\,O$, den Tachhydrit $2\,(Mg\,Cl_2) + Ca\,Cl_2 + 12\,H_2\,O$ und den Kieserit $SO_4\,Mg + 3\,H_2\,O$.

In den Pflanzen erscheint die Gesammtmenge der Magnesia, wenn wir die Vertheilung derselben auf die verschiedenen Organe unberücksichtigt lassen, derjenigen des Kaliums und der Kalkerde nachstehend, und zwar in der Art, daß, während wir den Kaligehalt der Ernten von den verschiedenen landwirthschaftlichen Culturgewächsen auf die Hektare durchschnittlich zu 45 Kilogr. (bei Runkelrüben bis zu 150 Kilogr. steigend), den Kalkgehalt zu 15 (Getreide und andere Gräser) bis 45 (bei Klee bis 75 und darüber steigend) annehmen dürfen, der Gehalt der Ernten an Magnesia nur 6 bis 12 Kilogr. (beim Klee höchstens auf 27 steigend) auf die Hektare beträgt. Die Ungleichheit der Vertheilung dieser Magnesiaquantität auf die verschiedenen Organe einer und derselben Pflanze spricht sich am stärksten bei den Getreidearten aus: hier kommen in den Samen auf 100 Gewichtstheile durchschnittlich 0,2 Magnesia, im Stroh dagegen nur etwa die Hälfte, also 0,1 Gewichtstheil, und noch größer erscheint hier der Unterschied, wenn wir den Magnesiagehalt auf 100 Gewichtstheile der Asche von beiderlei Theilen des Getreides beziehen, da die Ascheprocente des Strohs 4,5, d. i. das mehr als 2½fache von denen der Samen, ausmachen. Bei Erbsen, Bohnen und Wicken ist kein erheblicher Unterschied in dem Procentgehalte der Samen und des Strohs an Magnesia, er darf für beiderlei Theile dieser Gewächse zu durchschnittlich 0,25 angenommen werden. Die in 100 Theilen Wiesen- oder Kleeheu enthaltene Menge Magnesia beträgt 0,3 bis 0,4. — Ueber die Verbindungsformen, in denen die Magnesia an der Zusammensetzung der lebenden Pflanze sich betheiligt, fehlt es uns an jeder nähern Kenntniß und selbst an Material zu berechtigten Vermuthungen, außer soweit es sich auf die Samen als diejenigen Pflanzentheile bezieht, deren Asche vorwaltend aus phosphorsauren Verbindungen besteht; aber auch hier ist es ungewiß, ob das phosphorsaure Magnesium das einfach-saure oder das neutrale Salz ist; daß die Magnesia ein wesentlicher Bestandtheil der Samen und nicht durch Kalk oder andere basische Oxyde ersetzbar sei, glauben wir mit Gewißheit annehmen zu dürfen, einmal wegen ihres einem bestimmten Procentverhältniß in der Asche sich annähernden typischen Auftretens, und dann nach den allerdings bisher nur vereinzelt gebliebenen Beobachtungen darüber, daß wenn einer Pflanze alle übrigen Nahrungsstoffe zur Aufnahme dargeboten wurden und nur die Magnesia ausgeschlossen blieb, kein Fruchtansatz eintrat.

Im Thierkörper finden wir Magnesia an Kohlensäure, viel häufiger aber an Phosphorsäure gebunden. Kohlensaures Magnesium ist ein constanter Begleiter des kohlensauren Calciums in allen aus diesem prävalirend bestehenden Gebilden und Ablagerungen, demselben der Menge

nach immer weit nachstehend; es zeigt sich dies besonders bei verschiedenen Klassen der wirbellosen Thiere, in denen das kohlensaure Calcium so häufig und mannigfaltig als Material zur Bildung von Gehäusen und festen Stützpunkten für den Körper oder einzelne Organe desselben dient: so fand man z. B. in der rothen Koralle (Isis nobilis) 83,43 Procent kohlensaures Calcium und daneben 4,6 kohlensaures Magnesium, in dem sogenannten Os sepiae 59,35 kohlensaures Calcium und 20,67 kohlensaures Magnesium. Das den pflanzenfressenden Säugethieren durch die Nahrung zugeführte phosphorsaure Magnesium erleidet im Körper des Thieres eine Umsetzung, so daß ein Theil des Magnesiums als kohlensaures Salz in den Harn übergeht. — Das phosphorsaure Magnesium kommt ebenso wie das phosphorsaure Calcium theils als Gemengtheil fester Ablagerungen des Thierkörpers, theils in den thierischen Flüssigkeiten gelöst vor. Zur physiologischen Würdigung des Auftretens von phosphorsaurem Magnesium muß wohl unterschieden werden zwischen dem normalen Vorkommen desselben und den Fällen, wo Ammoniak mitwirkt, welches wegen der Unlöslichkeit des phosphorsauren Ammonium-Magnesiums die Abscheidung dieses Salzes auch unabhängig von dem normirenden Einflusse der Lebensvorgänge disponirt. Als normal läßt sich das Vorkommen des phosphorsauren Magnesiums, und zwar der neutralen Verbindung $(PO_4)^2 Mg_3$, ansehen in den Knochen, bei denen der Procentgehalt daran variirt von 1,3 bis über 6 (als Durchschnittszahl dürfte etwa 2 angenommen werden). Krystallinisch ausgeschieden und zwar in der Verbindungsform $PO_4 H Mg + 7 H_2 O$ hat man phosphorsaures Magnesium aus erkaltetem oder eingedampftem Harn von Kaninchen und Kälbern, außerdem aber mehrfach in pathologischen Produkten (Eiter, hydropischen und Cysten-Flüssigkeiten, cariösen und necrotischen Knochen &c.) gefunden. — Das phosphorsaure Ammonium-Magnesium, $PO_4 Mg NH_4 + 6 H_2 O$, scheidet sich sehr gewöhnlich aus phosphorsäurehaltigem Harn ab, wenn derselbe, sei es nun vor oder nach der Entleerung, ammoniakalisch geworden ist; aus gleicher Ursache leitet sich das Vorkommen dieser Verbindung in Blasen- und Nierensteinen her; ebenso ist es leicht erklärlich, daß im Darmkanal der Herd ihrer Bildung sein könne und sie daher sowohl als krystallinischer Gemengtheil der Darmentleerungen als in Form von mehr oder minder großen steinigen Darmconcretionen nicht selten auftrete.

Die Darstellung des Magnesiummetalls ist besonders durch H. Sainte-Claire-Deville und Caron zu einem relativ leichten technischen Processe gemacht worden; derselbe beruht auf der Zersetzung von Chlormagnesium oder noch besser eines eisen- und schwefelsäurefreien Gemisches von Chlormagnesium mit Chlorkalium und Chlornatrium durch Natriummetall: 6 Th. trocknes Chlormagnesium werden mit 1 Theil reinem Flußspath und 1 Th. Chlornatrium-Chlorkalium (7 Th. Kochsalz und 9 Th. Chlorkalium) gemengt und in dies Gemisch schnell 1 Th. in kleine Stücke zerschnittenes Natrium gebracht; die Masse wird sofort in einen rothglühenden Tiegel gebracht, nach beendigter Reaction läßt man den Tiegel erkalten, bis er nicht mehr glüht, und rührt das in ihm

befindliche Gemisch mit einem Thonpfeifenstiel um, um die darin fein vertheilt enthaltenen Magnesiumkügelchen zu einer größern Kugel zu vereinigen. Das so erhaltene oft noch unreine Metall wird durch Schmelzen mit Chlormagnesium oder auch wohl durch Destillation gereinigt. Statt des Chlormagnesiums nimmt man jetzt in der Regel Karnallit, der aber frei von Kieserit sein muß.

Das Magnesium ist ein glänzendes, silberweißes Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur in trockner und säuredampffreier Luft sich völlig unverändert erhält; es läßt sich gut feilen und zu Draht ausziehen; das spec. Gewicht ist = 1,75, die spec. Wärme = 0,25; es schmilzt und verflüchtigt sich bei ungefähr derselben Temperatur wie das Zink. Wird es an der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, so entzündet es sich und entwickelt indem es verbrennt ein höchst intensives Licht, welches, da es reich ist an den chemisch wirksamen Strahlen aus der violetten und ultravioletten Region des Spectrums, sich dazu eignet, Gegenstände hinreichend zu beleuchten, um von ihnen ein photographisches Bild zu bekommen; auch zeigen sich die Farben der Körper im Magnesiumlichte so deutlich ausgeprägt wie im Tageslichte, während das hellste Kerzen-, Oel- und Gaslicht wegen seiner Armuth an blauen und violetten Strahlen die diesen und der nächstbenachbarten Region des Spectrums angehörigen Farben unvollkommen hervortreten läßt. An der Intensität des Magnesiumlichtes und an der Erscheinung des Verbrennens mit Flamme ist die Eigenschaft des Magnesiums, in starker Glühhitze flüchtig zu sein, und das entgegengesetzte Verhalten des bei der Verbrennungshitze nicht einmal schmelzenden Oxydes wesentlich betheiligt. Die Intensität des Magnesiumlichtes ist so groß, daß die Lichtstärke von einem brennenden Magnesiumdrahte von 0,597 Millimeter Dicke gleich derjenigen von 74 Stearinkerzen ist, deren 5 auf das Pfund gehen; zur Erzeugung dieses Lichtes werden pro Stunde 7,28 Gramm Magnesium verbraucht. In dem Vorwalten der chemisch wirkenden Strahlen des Magnesiumlichtes übertrifft das Magnesiumlicht selbst dasjenige der Sonnenstrahlen: während die Leuchtkraft der letzteren 524 mal so groß ist als die des brennenden Magnesiums, ist die chemische Wirkung nur die fünffache. Auch im Chlorgas verbrennt Magnesium, jedoch nicht mit so lebhaftem Glanze wie im Sauerstoff. Jod und Schwefel lassen sich über Magnesium abdestilliren ohne sich damit zu verbinden. Die in höheren Hitzegraden gesteigerte Affinität des Magnesiums zum Sauerstoff spricht sich darin aus, daß Kieselsäure und Borsäure leicht dadurch reducirt werden; auch auf Kohlensäure wirkt es zersetzend, so daß noch unter Glühhitze aus kohlensaurem Natrium durch Magnesium Kohle abgeschieden wird. Von reinem Wasser wird Magnesium wenig, von säurehaltigem aber lebhaft afficirt: es löst sich darin unter Wasserstoffentwickelung auf, indem das Magnesiumsalz der Säure entsteht; auch die meisten Salze bewirken in wässeriger Lösung eine mehr oder minder beschleunigte Oxydation resp. Chlorirung ꝛc. des Magnesiums; neutrales kohlensaures Alkali wirkt nur schwach darauf, von wässerigem zweifach kohlensaurem Alkali dagegen wird es unter Wasserstoffentwickelung gelöst, bis die Metalloberfläche

sich mit einer starken Kruste von krystallinischem, kohlensaurem Magnesium bedeckt hat. Fast alle Schwermetalle, selbst Eisen und Mangan aus den Oxydulsalzen, werden in neutraler Lösung durch Magnesium regulinisch gefällt, Thonerde als Oxyd. Besonders beachtenswerth ist das Verhalten des Magnesiums zum Stickstoff: es gehört zu den Metallen, welche bei Glühhitze freies Stickstoffgas binden; dabei bildet sich, ebenso wie bei dem Hinüberleiten von Ammoniakdampf über erhitztes Magnesium, eine in der Zusammensetzung dem Ammoniak vergleichbare Verbindung Mg_3N_2. Dieses Stickstoffmagnesium ist gelblich gefärbt, pulverförmig, zersetzt sich mit Wasser leicht zu Magnesia und Ammoniak, entwickelt daher schon in feuchter Luft den Geruch nach Ammoniak.

Magnesiumoxyd, MgO.

Magnesia, Bittererde, Talkerde, gebrannte Magnesia.

§. 279. Das in einem Dolomit des Monte Somma unfern Neapel vorkommende, in regulären Oktaëdern krystallisirende Mineral Periklas ist seinem Hauptbestandtheile nach Magnesia, welcher nur etwa 6 Proc. Eisenoxydul beigemischt sind. Künstliche Krystalle ähnlicher Art, nur frei von Eisenoxydul, erhielt Deville durch Hinüberleiten von trocknem Salzsäuregas über rothglühende amorphe Magnesia. Debray beobachtete die Abscheidung der Magnesia in krystallinischer Form, als ein Gemenge von schwefelsaurem Magnesium und schwefelsaurem Alkali stark und anhaltend geglüht war, wobei das erstere Salz seine Schwefelsäure verloren und die zurückbleibende Magnesia sich in dem unzersetzt geschmolzenen schwefelsauren Alkali gelöst hatte. Die auf gewöhnliche Weise, nämlich durch Glühen des kohlensauren Salzes dargestellte Magnesia ist ein amorphes weißes voluminöses Pulver von 3,2 spec. Gewicht, in stärksten durch das Knallgasgebläse erreichbaren Hitzegraden nur zusammensinternd, ebenso zeigt sich die Magnesia in den stärksten Hitzegraden nicht flüchtig. Die Schwerschmelzbarkeit überträgt die Magnesia auch auf Thon, womit sie gemengt ist, weshalb Tiegel, aus 2 Theilen Thon und 1 Theil Magnesia geformt, sich durch Feuerbeständigkeit auszeichnen. Mit Wasser in Berührung ist die Magnesia um so mehr zur Bildung des Hydroxyds $Mg(OH)^2$ geneigt, je weniger hohe Hitzegrade darauf gewirkt hatten, und die krystallinische Magnesia widersteht sogar hartnäckig der Einwirkung des Wassers; die durch schwaches Glühen des kohlensauren Salzes dargestellte Magnesia dagegen wird in Berührung mit Wasser augenblicklich zu Hydroxyd, wobei eine deutliche Wärmeentwickelung stattfindet. Auch die Neigung der Magnesia, unter Mitwirkung von Wasser schwache Säuren zu binden, steht im umgekehrten Verhältniß zu dem Hitzegrade, welcher auf sie gewirkt hatte, weshalb u. a. als Gegengift bei Arsenikvergiftungen, ebenso gegen Phosphor, die Magnesia um so wirksamer ist, je mehr sich die bei ihrer Darstellung angewandte Hitze nur eben auf den zur Zersetzung des kohlensauren

Salzes erforderlichen Temperaturgrad beschränkte. In den alkalischen Eigenschaften steht die Magnesia dem Kalke weit nach, dieselben sind aber groß genug, um ihn zu ersetzen oder zu unterstützen, wenn es sich um entsäuernde Wirkung im Boden oder um Hervorrufung derjenigen chemischen Actionen in Stoffgemischen handelt, welche durch freies oder mindestens kohlensaures Alkali disponirt worden. Nach dieser Seite hin nimmt die Magnesia in agronomischer Beziehung schon darum unser Interesse in Anspruch, weil sie das kohlensaure Calcium in Kalksteinen, woraus Aetzkalk gebrannt wird, und in Mergeln begleitet, auch die aus Stoffgemischen mit löslichen Magnesiumsalzen, z. B. aus Salzmutterlaugen durch Kalk gefällte Magnesia zu einem Gemengtheile von Düngstoffen werden kann, bei denen zur Frage kommt, welche Wirkungen wir von der Magnesia auf den Boden und die Gewächse zu erwarten haben.

Das Magnesiumhydroxyd (Magnesiahydrat), $Mg(OH)^2$, kommt als Mineral, Brucit genannt, auf schmalen Gängen oder Adern in einigen Serpentinen vor, und zwar als kleine Krystalle des hexagonalen Systems von 2,35 spec. Gewicht oder in derben weichen perlglänzenden Massen mit blättriger Struktur. Künstlich erhält man es, wie schon erwähnt, durch Befeuchten von Magnesia mit Wasser; der überschüssige nicht chemisch gebundene Theil des Wassers verflüchtigt sich in der Wärme des Wasserbades. Eine andere Art der Darstellung beruht auf der Fällung eines Magnesiumsalzes aus wässeriger Lösung durch überschüssiges Aetzkali und Auswaschung des voluminös flockigen Niederschlages, welcher auf solche Weise dargestellt nach dem Trocknen eine halbdurchscheinende, weiche, leicht zerdrückbare Masse ist, während das durch Befeuchten von Magnesia mit Wasser dargestellte Hydroxyd das Aggregatverhalten eines mehr pulverförmigen weißen Körpers zeigt. Die Fällung von Magnesiahydrat aus der Lösung eines Magnesiumsalzes kann auch durch andere starke Basen, namentlich durch Baryt, Strontian oder Kalk geschehen; versetzt man die Lösung mit Kalkmilch, so ist der Niederschlag ein Gemenge des gefällten Magnesiahydrats mit dem überschüssig angewandten Kalk; auch durch Quecksilberoxyd wird Magnesiumhydroxyd gefällt, wenn man dasselbe mit der wässerigen Lösung von Chlormagnesium digerirt. Ammoniak, selbst in großem Ueberschusse angewandt, fällt höchstens die Hälfte der in einer Lösung enthaltenen Magnesia, da durch die hierbei stattfindende gegenseitige Zersetzung ein Ammoniumsalz entsteht, dieses aber mit dem unzersetzt gebliebenen Theile des Magnesiumsalzes eine Doppelverbindung giebt, welche durch Ammoniak nicht weiter zersetzt wird; enthielt die Lösung des Magnesiumsalzes vor dem Zusatz von Ammoniak freie Säure, durch deren Neutralisirung sich die Menge des in der Lösung entstehenden Ammoniumsalzes vermehrt, so ist dadurch die Reichlichkeit der Fällung von Magnesiahydrat beim Uebersättigen mit Ammoniak noch mehr vermindert, und bei noch mehr überschüssiger Säure giebt Ammoniak gar keine Fällung, alle Magnesia bleibt gelöst, ebenso wie wenn auch die ursprünglich nicht saure Lösung eine gewisse Menge von Salmiak oder einem andern Ammoniumsalze beigemischt enthielt; selbst die in einer

Magnesialösung durch Ammoniak schon hervorgebrachte Fällung verschwindet mehr oder weniger wieder bei nachherigem Zusatze von Salmiak. Ebenso wird das durch Kali oder Natron aus Magnesiumsalzen gefällte Magnesiahydrat durch Zusatz von Ammoniumsalzen wieder zum Verschwinden gebracht, und erst in Folge von Kohlensäureanziehung wird nachher die Bildung von unlöslichem kohlensaurem Ammonium-Magnesium veranlaßt. Das Magnesiahydrat zersetzt sich schon bei schwacher Glühhitze in Oxyd und Wasser. Es wirkt auf die Oberhaut oder andere organische Stoffe in keiner Weise ätzend, schmeckt auch nicht alkalisch, färbt aber, mit befeuchtetem rothen Lackmuspapier in Berührung gebracht, dasselbe an der Berührungsstelle blau. Nach Fresenius erfordert 1 Th. Magnesia, wenn die Mitwirkung anderer Stoffe ausgeschlossen ist, ungefähr 55000 Th. Wasser zur Auflösung, der Temperaturgrad bedingt keinen Unterschied in der Löslichkeit; auch fand derselbe, daß die selbst einer so geringen Löslichkeit entsprechend verdünnte Lösung der Magnesia gegen schwach geröthete Lackmustinktur noch deutlich alkalisch reagirt, und daß diese Reaction an schwach geröthetem Lackmuspapier, sowie an Curcuma- und Georginenpapier wahrzunehmen ist, wenn man die Papiere einige Zeit mit der Lösung in Berührung läßt; in Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium zeigte sich die Magnesia erheblich löslicher als in reinem Wasser.

Magnesiahydrat kann auf zweifache Weise in den Boden kommen: einmal durch Düngung mit gebranntem Kalk, welcher magnesiahaltig ist, und dann durch mit Kalk übersättigte Mutterlaugen oder andere an Magnesiumsalzen reiche Gemische. Erfahrungen, welche man über nachtheilige Wirkungen des Düngens mit gebrannten Dolomiten gemacht hatte, gaben schon vor längerer Zeit Veranlassung zu Erörterungen über die Ursache des schädlichen Einflusses der Magnesia auf die Pflanzen, und brachten die Magnesia geradezu in Mißcredit. Schulze nahm daraus Veranlassung zu wiederholten Versuchen mit gebrannter Magnesia (dieselbe muß sich im Boden sehr schnell in Magnesiahydrat verwandeln); dieselben sind in der Art angestellt, daß der Erde, welche zur Cultur verschiedener Topfgewächse diente, bis zu 1 Procent ihres Gewichts Magnesia beigemischt wurde, es konnte aber niemals ein Unterschied in dem Gesundheitszustande der cultivirten Gewächse gegen solche, deren Erde keine solche Beimischung erhalten hatte, beobachtet werden. Sollte sich in einzelnen Fällen dennoch eine schädliche Wirkung der Magnesia bestätigen, so dürfte sie aus dem Umstande herzuleiten sein, daß das Magnesiahydrat längere Zeit gebraucht, um seine, wenn auch schwachen, aber den zarten Wurzelorganen mancher Pflanzen nicht zusagenden alkalischen Eigenschaften zu verlieren; oder es könnte auch das Verhalten der Magnesia zu den übrigen Bodenbestandtheilen daran Schuld sein, etwa durch Bildung von Verbindungen, deren Löslichkeitsgrad das den Pflanzen zuträgliche Maß übersteigt.

Verbindungen des Magnesiums mit Schwefel und den Halogenen.

§. 280. **Chlormagnesium**, $Mg\,Cl_2$. Ueber das Vorkommen dieses Salzes im Meerwasser, in Sool- und andern Mineralwässern, ebenso in Steinsalzen ist schon die Rede gewesen. Die wässerige Lösung des Salzes erhält man durch Auflösen von Magnesia oder kohlensaurem Magnesium in wässeriger Salzsäure. Die Darstellung des festen Salzes geschieht durch Glühen eines innigen Gemenges von 1 Th. Magnesia mit 2 Th. Salmiak, oder indem man der wässerigen Lösung ein ihrem Gehalte an fester Substanz gleiches Gewicht Salmiak beimischt, das Gemisch zur Trockne verdampft, den Rückstand portionsweise in einen glühenden Platintiegel einträgt und erhitzt, bis aller Salmiak verflüchtigt ist. Nach dem Erkalten aus dem geschmolzenen Zustande ist es eine weiße durchscheinende krystallinische Masse, welche bei schwachem Glühen zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt. Geschieht das Erhitzen unter gänzlichem Abschluß von Feuchtigkeit, also in trockner Luft, so findet keine Zersetzung statt, Mitwirkung von Wasser aber verursacht Zersetzung in Salzsäuregas und Magnesia; auch schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung des reinen Chlormagnesiums geht diese Zersetzung vor sich und steigert sich mit zunehmender Concentration, so daß zuletzt nur ein Gemenge von viel Magnesia mit wenig unzersetzt gebliebenem Chlormagnesium bleibt; Gegenwart von Salmiak oder Chlornatrium verhindern die Zersetzung. Wasserfreies Chlormagnesium zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und erwärmt sich stark beim Befeuchten mit Wasser, indem sich ein Hydrat von der Zusammensetzung $Mg\,Cl_2 + 6\,H_2\,O$ bildet. Durch vorsichtiges Eindampfen der Lösung erhält man das Hydrat als nadelige Krystallmasse; dieselbe zerfließt an der Luft, löst sich in 0,6 kaltem und noch weniger heißem Wasser, desgleichen in 5 Th. Alkohol. Das Salz schmeckt scharf und wie überhaupt die löslichen Magnesiumsalze bitter.

Chlormagnesium-Chlorkalium. Aus der Mutterlauge des Seewassers oder mancher Salzsoolen krystallisirt bei vorsichtigem Eindampfen, ebenso bei Einwirkung niederer Temperatur, in unregelmäßigen Oktaëdern ein Salz von der Zusammensetzung $Mg\,Cl_2 + KCl + 6\,H_2\,O$. Dasselbe zersetzt sich an der Luft durch Aufnahme von Feuchtigkeit in sich lösendes Chlormagnesium und zurückbleibendes Chlorkalium; auch Alkohol entzieht dem Salze das Chlormagnesium; die wässerige Lösung ist nur als ein Gemisch der gelösten einzelnen Salze anzusehen. Daß dasselbe Salz im Staßfurter Abraumsalze enthalten ist und als besondere Mineralspecies den Namen **Karnallit** erhalten hat, ist bereits erwähnt.

Eine entsprechend zusammengesetzte Verbindung, **Chlormagnesium-Chlorcalcium**, $2\,(Mg\,Cl_2) + Ca\,Cl_2 + 12\,H_2\,O$, ist gleichfalls in den Staßfurter Salzgemischen enthalten; wegen ihrer Leichtzerfließlichkeit hat man sie **Tachhydrit** genannt.

Brommagnesium, $Mg\,Br_2$, ist uns schon vom Brom her als Bestandtheil des Seewassers und vieler Salzsoolen erinnerlich, wenigstens

wird bei der Zusammenstellung der Analysen dieser Wässer aus den gefundenen Elementarbestandtheilen das gefundene Brom als Brommagnesium in Rechnung gebracht. Man kann es durch directe Vereinigung von Brom mit Magnesium erhalten; dagegen verhält sich Bromdampf zu glühender Magnesia indifferent, während Chlorgas unter denselben Umständen Sauerstoff frei macht und Chlormagnesium bildet; um Magnesia durch Brom zu zersetzen, muß letzteres auf ein glühendes Gemenge derselben mit Kohle wirken, wobei diese sich mit dem Sauerstoff zu Kohlenoxyd verbindet. Das wasserfreie Salz ist eine weiße krystallinische Masse, schmilzt in der Glühhitze und zersetzt sich dabei, wenn Wasserdampf darauf wirkt, analog dem Chlormagnesium; wie letzteres zerfließt es an der Luft und erhitzt sich stark beim Befeuchten mit Wasser; das dabei sich bildende Hydrat, $Mg Br_2 + 6 H_2 O$, ist gleichfalls sehr zerfließlich; die wässerige Lösung zersetzt sich schon beim Verdampfen, so daß mit den Wasserdämpfen Bromwasserstoffgas entweicht; wie beim Chlormagnesium steigert sich die Zersetzung mit der Concentration, und noch mehr, wenn dem Hydrate durch Erhitzen das Hydratwasser entzogen werden soll. Schwefelsäure entwickelt aus dem trocknen Salze oder der concentrirten Lösung Bromdampf, ein Gemisch derselben mit der verdünnten Lösung erwärmt giebt Bromwasserstoffsäure.

Schwefelmagnesium, $Mg S$, bildet sich am leichtesten, wenn Schwefelkohlenstoffdämpfe über rothglühende Magnesia geleitet werden. Es bildet eine graue oder braune schwerschmelzbare Masse, die durch Wasser in Hydroxyd und Magnesiumhydrosulfid, $Mg (SH)^2$, zersetzt wird. Letztere Verbindung erhält man in wässeriger Lösung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser suspendirte Magnesia. Beim Verdunsten zersetzt sich die Lösung in Hydroxyd und Schwefelwasserstoff.

Verbindungen des Magnesiums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

§. 281. Kohlensaures Magnesium, $CO_3 Mg$. In der Zusammensetzung und den daraus sich herleitenden physikalischen Eigenschaften, namentlich der Krystallform, entspricht es dem kohlensauren Calcium: die dem drei- und dreigliedrigen Systeme angehörige Krystallform ist ein stumpfes Rhomboëder; in dem Krystallpulver, welches man erhält, wenn man die Lösung von kohlensaurem Magnesium in kohlensäurehaltigem Wasser bei Siedehitze eindampft, sind ähnlich wie bei dem auf gleiche Weise ausgeschiedenen kohlensauren Kalk mikroskopische Krystalle der Arragonitform vertreten. Das als Mineral vorkommende kohlensaure Magnesium heißt Magnesit; der als Gebirgsart noch häufiger auftretende Dolomit besteht aus kohlensaurem Magnesium und kohlensaurem Calcium. Der Magnesit ist selten reines kohlensaures Magnesium, dasselbe ist vielmehr gewöhnlich zusammenkrystallisirt mit kleineren oder größeren Mengen der ihm isomorphen Verbindungen (kohlensaures Calcium, kohlensaures Eisen oder kohlensaures Mangan). Man unterscheidet

spathigen Magnesit (Magnesitspath, Talkspath) und dichten Magnesit (Giobertit); beide verhalten sich zu einander wie Kalkspath und körnig krystallinisches kohlensaures Calcium zu den derben Formen des Kalksteins. Der Magnesitspath erscheint in seinen reinsten Repräsentanten von glänzendem Ansehen und farblos, häufig aber ist er mehr oder minder undurchsichtig und grau, gelblich oder bräunlich gefärbt durch Gehalt an Eisen und Mangan; das spec. Gewicht ist ungefähr = 3,0; er kommt hauptsächlich vor, eingewachsen in schiefrige, talkerdehaltige Gesteine in der Schweiz, Tyrol, Norwegen. Der dichte Magnesit bildet weiße, kugelige oder nierenförmige kalkige Stücke von weißer Färbung, mattem Ansehen, muscheligem Bruch; auch kommt er in weichen, erdigen, zerreiblichen Abänderungen vor; sein spec. Gewicht ist = 2,9. Er kommt häufiger vor als der spathige Magnesit; bekannte Fundorte sind: Baumgarten und Kosemitz in Schlesien, Kraubat in Steyermark, Hrubschütz in Mähren. — Der Magnesit löst sich schwieriger und langsamer in wässerigen Säuren als kohlensaures Calcium, zeichnet sich aber vor diesem durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure aus, da das hierbei sich bildende schwefelsaure Magnesium wegen seiner Löslichkeit in Wasser die fortgesetzte Einwirkung der Schwefelsäure gestattet, während das schwefelsaure Calcium die Einwirkung alsbald hemmt; daher wird zur Kohlensäuredarstellung Behufs der künstlichen Mineralwasserfabrikation Magnesit trotz des höheren Preises in der Regel dem kohlensauren Calcium vorgezogen, zumal wenn das als Nebenprodukt entstehende schwefelsaure Magnesium noch besonders nutzbar gemacht werden kann. Das Löslichkeitsverhalten des kohlensauren Magnesiums zu reinem Wasser, ebenso zu solchem, welches Kohlensäure oder gewisse Salze gelöst enthält, erinnert an das kohlensaure Calcium: in reinem kohlensäurefreiem Wasser ist ungefähr ein Zehntausendstel löslich; die Auflösung reagirt schwach alkalisch, gleichwie auch das Pulver von Magnesit mit Wasser befeuchtet schwach geröthetes Lackmuspapier bläut. Die Löslichkeit und die alkalische Reaction wird durch verschiedene Salze erhöht, wobei jedoch die Wirkung sich von gegenseitiger partieller Zersetzung herleitet, z. B. mit schwefelsaurem Natrium oder mit Kochsalz, welche die Bildung von kohlensaurem Natrium veranlassen. Kohlensäurehaltiges Wasser wirkt auf kohlensaures Magnesium viel reichlicher lösend als kohlensäurefreies; hierbei zeigt sich weit mehr als beim kohlensauren Calcium ein Unterschied in der Zeitdauer der Einwirkung; es scheint, als sei erst nach mehreren Tagen das Maximum der Concentration erreicht: Als G. Bischof 24 Stunden lang Kohlensäure durch Wasser hindurchstreichen ließ, worin reine Magnesia aufgerührt war, befanden sich in zehntausend Theilen Flüssigkeit 13,5 kohlensaures Magnesium gelöst; Bineau erreichte durch mehrtägiges Hindurchleiten von Kohlensäure eine Erhöhung des Gehaltes an gelöstem kohlensauren Magnesium bis 1,12 Procent. Beim Abdunsten der überschüssigen Kohlensäure an der Luft bleibt in dem Wasser noch so viel Kohlensäure zurück, daß auf 1 Aequ. kohlensaures Magnesium $1\frac{1}{2}$ Aequ. Kohlensäure sich berechnen. Wirkt kohlensäurehaltiges Wasser auf ein Gemenge von kohlensaurem Calcium und kohlensaurem Magnesium oder

auf dolomitische Gesteine, so löst sich das kohlensaure Calcium schneller, woher es sich erklärt, daß in der Natur häufig poröse magnesiareiche Kalksteine gefunden werden, von welchen anzunehmen ist, daß ihr relativer Gehalt an kohlensaurem Magnesium ursprünglich weit geringer war. In Mergellagern findet man nicht selten die obern Schichten magnesiahaltiger als die untern: ebenso nimmt in den Ackererden beim allmäligen Verschwinden des kohlensauren Calciums dieses in relativ rascherem Verhältniß ab, als das kohlensaure Magnesium. Beim Verdunsten einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Magnesium in kohlensäurehaltigem Wasser scheiden sich je nach der Temperatur und andern Umständen das wasserfreie neutrale Salz oder krystallinische Hydrate mit 3 oder 5 Aequ. Wasser ab; setzt man die Lösung in einem leicht bedeckten Gefäße der Temperatur von 0° oder nur wenig darüber aus, so bilden sich beiderlei Krystalle und darunter diejenigen mit 5 Wasser um so reichlicher, je niedriger die Temperatur, während, wenn man die Lösung längere Zeit auf 50° hält, sich das Hydrat mit 3 Wasser abscheidet. In ein Haufwerk von Krystallen desselben Salzes, $CO_3\,Mg + 3\,H_2\,O$, verwandelt sich der durch Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem Magnesium mit kohlensaurem Natrium hervorgebrachte Niederschlag, wenn derselbe einige Tage bei 0° bis + 10° sich selbst überlassen bleibt; auch setzen sich dieselben Krystalle beim Stehen des anfangs klaren Gemisches einer Lösung von schwefelsaurem Magnesium mit saurem kohlensaurem Natrium ab. Häufig findet sich kohlensaures Magnesium in natürlichen Wässern, wenn diese auch nicht mit magnesit- oder dolomithaltigem Gesteine in Berührung waren; es bildet sich ebenso durch Einwirkung kohlensäurehaltigen Wassers auf Gesteine, in denen Silicatverbindungen der Magnesia enthalten sind, z. B. Basalt oder gewisse Hornblenden.

Dolomit (Bitterkalk, Magnesiakalkstein) nennt man die Verbindung von kohlensaurem Calcium mit kohlensaurem Magnesium, in welcher das Verhältniß beider Carbonate sich mehr oder minder demjenigen gleicher Moleküle nähert; es sind jedoch in dem dolomitischen Gestein in weiten Grenzen Uebergänge zu einerseits magnesia-, anderseits kalkreichen Gemischen repräsentirt, und, wie oben bereits bemerkt, sind häufig kohlensaures Eisenoxydul und kohlensaures Manganoxydul beigemischt; diese Beimischungen können bis über 10 Procent betragen; durch sie werden je nach der stattgefundenen höhern Oxydation dieser Oxydule gelbliche, graue, rothe, braune und selbst schwarze Färbungen bedingt, während die von solchen Oxyden freien Dolomite, wenn sie deutlich (rhomboëdrisch) krystallisirt auftreten, farblos und durchscheinend, die derben Massen weiß sind. Zur Unterscheidung des krystallinischen von dem körnigen oder dichten Magnesiakalkstein nennt man jenen Bitterspath oder, sofern er durch Eisen und Mangan dunkel gefärbt ist, Braunspath, die dichten Abänderungen Dolomit. Der körnige (feinkrystallinische) Dolomit setzt große weit verbreitete Gebirgsmassen und ganze Gebirgszüge zusammen, so namentlich die östlichen Alpen, viele Stellen im deutschen Jura, in der Eifel, am thüringer Walde 2c.; die theils vulkanische, theils plutonische Entstehungsweise dieser Gebirgszüge ist Gegenstand interessanter

geologischer Discussion. Die dichten grauen und braunen Abänderungen machen ausgedehnte Bildungen sedimentärer Gebirge aus, besonders im Muschelkalke, Keuper und Zechsteine; sie heißen Flötzdolomit und Rauhwacke. Häufig bildet der Dolomit auch im gewöhnlichen Kalksteine Lager von verschiedener Dicke. Aus dieser großen Verbreitung dolomitischer Gesteine erklärt sich die gewöhnliche Gegenwart von kohlensaurem Magnesium in Mergelarten und Ackererden; in keinem Mergel fehlt es ganz, zuweilen macht es sogar einen beträchtlichen Procentgehalt des Mergels aus. Ueber seine besondere Wirkung als Bodenbestandtheil läßt sich nichts Bestimmtes aussagen, außer sofern es als Material in Betracht kommt, woraus die Pflanzen ihren Bedarf an Magnesia entnehmen. Daß es den Gewächsen weder direct noch indirect schädlich sein könne, geht aus der häufig constatirten Fruchtbarkeit von Bodenarten, welche reich daran sind, hinreichend hervor.

Außer dem neutralen kohlensauren Magnesium kennen wir noch mehrere basische Carbonate, welche sich als Verbindungen des kohlensauren Magnesiums mit Magnesiumhydroxyd auffassen lassen. Eine dieser Verbindungen, der Hydromagnesit $3(CO_3Mg) + Mg(OH)^2 + 4H_2O$ findet sich als Mineral am Vesuv in Begleitung von Magnesit. Dieser Verbindung entspricht der Zusammensetzung nach die Magnesia alba, ein als Arzneimittel dienendes Präparat, welches durch Vermischen der wässerigen Lösung eines Magnesiumsalzes mit kohlensaurem Natrium, Erhitzen des Gemisches auf 80°, sodann Auswaschung und Trocknung des Niederschlages dargestellt wird. Gleich den andern basischen kohlensauren Magnesium-Verbindungen löst sich dies Präparat in der kalten wässerigen Lösung von Ammonium- und andern Alkalisalzen, und zwar um so leichter, je weniger es bei und nach dem Trocknen erhitzt war. Dem außerordentlichen Grade von Lockerheit, durch welche die Magnesia alba sich bei einem gewissen Grad von Cohäsion auszeichnet, entspricht das sehr geringe scheinbare spec. Gewicht und eine die meisten porösen oder pulverförmigen unorganischen Stoffe übertreffende wasserhaltende Kraft: sie kann das Mehrfache ihres Gewichtes Wasser in ihre Zwischenräume aufnehmen, und gab dadurch zu einem für die agronomische Bedeutung dieses Verhaltens sehr belehrenden Versuche Veranlassung, welchen der berühmte Verfasser des „isolirten Staates", Heinrich v. Thünen auf seinem Gute Tellow in Mecklenburg vor längerer Zeit anstellte: es handelte sich darum, sterile Sandstellen, nachdem dieselben durch fußhohes Auffahren fruchtbarer Erde nicht hatten fruchtbar gemacht werden können, durch Beimengung eines Stoffs von großer wasserhaltender Kraft in ihrem auf die mechanische Bindung von Wasser bezüglichen mechanischen Verhalten zu verbessern; der Gedanke, daß hierzu die Magnesia alba geeignet sein müsse, bewährte sich in den Erfolgen des damit an verschiedenen Stellen des Feldes angestellten Versuchs auf das Glänzendste, und es widerlegten diese Erfolge zugleich die damals noch vielfach gehegten Vorurtheile über die vermeintlichen schädlichen Wirkungen der Magnesia auf die Pflanzen.

§. 282. Die Verbindungen des kohlensauren Magnesiums

mit kohlensauren Alkalien. Außer dem constanten geringen Gehalte der Magnesia alba und anderer auf ähnliche Weise erhaltener Niederschläge an Kali und Natron sind noch folgende wirkliche Verbindungen beobachtet: Kohlensaures Magnesium-Kalium von der Zusammensetzung $(CO_3)_2 Mg K_2 + 4 H_2 O$ bildet sich, wenn Magnesia alba längere Zeit mit einer Lösung von saurem kohlensaurem Kalium bei 60—70° digerirt wird, und bildet kleine, durch Wasser zersetzbare, rhombische Prismen. Wird dagegen eine Chlormagnesiumlösung mit überschüssigem saurem kohlensaurem Kalium versetzt, so scheiden sich allmälig trikline Krystalle von der Zusammensetzung $(CO_3)_2 H Mg K + 4 H_2 O$ ab, die, unlöslich in Wasser, bei längerer Berührung mit demselben ebenfalls zersetzt werden. Auf ähnliche Weise entstehen die entsprechenden Natriumverbindungen.

Versetzt man 1 Th. schwefelsaures Magnesium oder Chlormagnesium in wässeriger Lösung mit 2 bis 3 Theilen anderthalbfach kohlensaurem Ammonium, so scheiden sich aus dem Gemisch nach einigen Stunden durchscheinende rhombische Krystalle von kohlensaurem Magnesium-Ammonium, $(CO_3)_2 Mg (NH_4)_2 + 4 H_2 O$, ab. Wahrscheinlich identisch damit sind die Krystalle, welche sich in einer Auflösung von Magnesia in wässerigem anderthalbfach kohlensaurem Ammonium nach kurzer Zeit bilden. An der Luft entwickeln sie Ammoniak, so lange sie nicht über Chlorcalcium getrocknet sind; nach dem Trocknen bemerkt man erst wieder Ammoniakentwickelung, wenn sie befeuchtet werden. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung entweicht alles kohlensaure Ammonium und kohlensaures Magnesium fällt nieder. Durch Wasser werden die Krystalle zersetzt in eine an Ammoniak reichere und eine daran ärmere Verbindung.

§. 283. Salpetersaures Magnesium, $(NO_3)_2 Mg$, ist als ein Bestandtheil magnesiahaltiger Erdgemische, welche Herd der Salpetererzeugung sind, anzusehen; es findet sich daher auch in einzelnen Brunnenwässern gelöst und kann ein Bestandtheil von Ackererden sein. Aus der hinreichend eingedampften Lösung des Salzes, durch Auflösen von Magnesia oder kohlensaurem Magnesium in Salpetersäure dargestellt, krystallisirt beim Erkalten das Salz in rhombischen Säulen und Nadeln, 6 Moleküle Wasser enthaltend $(CO_3)_2 Mg + 6 H_2 O$. Diese Krystalle zerfließen schnell an der Luft, lösen sich in 0,5 kaltem Wasser, wenig in absolutem Alkohol. Beim Erhitzen schmelzen sie in dem Krystallwasser; ist die Hitze auf 350° gesteigert, so enthält der Rückstand noch 1 Mol. Wasser, welches durch Erhitzung nicht ausgetrieben werden kann, ohne daß zugleich die Salpetersäure unter Zersetzung in Untersalpetersäure und Sauerstoff entweicht.

§. 284. Schwefelsaures Magnesium, Bittersalz, $SO_4 Mg$. Dieses Salz kommt vielfach in der Natur theils als Efflorescenz an Gebirgsarten, theils in wässeriger Lösung oder im Gemenge mit Erdgemischen vor. Häufig sind die Bedingungen, durch welche es entstanden ist oder sich noch fortgesetzt bildet, leicht nachzuweisen: eine der gewöhnlichsten Entstehungsweisen ist die, daß aus verwitternden Schwefelkiesen Schwefelsäure sich bildet, welche auf Serpentin oder andere magnesia-

haltige Mineralien einwirkt. Mehrere der bekannten Bittersalzhaltigen Quellen, z. B. diejenigen von Saidschütz, Sedlitz und Püllna verdanken ihren Gehalt an schwefelsaurem Magnesium der Einwirkung einer wässerigen Gypslösung auf kohlensaures Magnesium. Auf gewisse durch Säuren leicht zersetzbare Magnesia-Silicate kann Gypslösung in gleicher Weise wirken, wie dies namentlich in manchen Mergelgemischen entsprechender Zusammensetzung vielfach nachgewiesen ist. Außer Gyps wirken noch verschiedene andere schwefelsaure Salze, namentlich schwefelsaures Aluminium, Eisen-, Zink-, Kupfervitriol, häufig auf kohlensaures oder kieselsaures Magnesium in gleicher Weise wie Gyps. Efflorescenzen an Gesteinen und Erdlagern kommen auch auf großen Erstreckungen vor in den sibirischen Steppen, in Andalusien und Catalonien, in den weiten Ebenen Südungarns u. s. w.; auf kleinere Distrikte ausgedehnt ist das Vorkommen ein im Allgemeinen häufiges. Der Gehalt einiger der berühmtesten Bitterwässer an schwefelsaurem Magnesium (dasselbe als wasserfrei berechnet) beträgt 0,5 bis 1 Procent. Die im Meerwasser enthaltene Magnesia scheint nur theilweise (0,15 bis 0,25 Procent) als schwefelsaures Salz darin vorhanden zu sein.

Die Darstellung von festem und reinem Bittersalz zu praktischer, namentlich medicinischer Verwendung geschieht auf verschiedene Weise; am einfachsten durch Verdampfung der natürlichen Bitterwässer und Krystallisiren des Salzes aus der in geräumigen Pfannen concentrirten Salzlauge; die Ausbeute aus dem Saidschützer Wasser beträgt ungefähr 1 Procent, aus dem Püllnaer etwas weniger. Sehr viel schwefelsaures Magnesium wird als Nebenprodukt der Fabrikation künstlicher Mineralwässer gewonnen, wenn man die Kohlensäure aus Magnesit und Schwefelsäure entwickelt. Der Rückstand von gebranntem Dolomit, aus welchem man den Kalk mit Holzessig oder Salzsäure ausgezogen hat, besteht größtentheils aus Magnesia; durch dessen Behandlung mit Schwefelsäure oder Eisenvitriol erhält man gleichfalls Bittersalz. Durch Röstten von schwefelkies- oder kupferkieshaltigem Serpentin oder Talkschiefer und Auslaugen der Masse, nachdem sie unter wiederholter Befeuchtung mit Wasser einige Monate der Luft ausgesetzt war, erhält man eine Bittersalzlösung, aus welcher man das darin gelöst enthaltene Kupfer durch eingestelltes Eisen, das gelöste Eisen darauf durch gebrannten Dolomit fällt; die so gereinigte Bittersalzlösung dampft man bis zur Krystallisation ein und unterwirft die Krystalle noch weiteren Reinigungsoperationen. Die Mutterlauge von der Fabrikation des Alauns aus magnesiahaltigem Alaunschiefer kann gleichfalls auf Bittersalz verarbeitet werden. Die Reinigung des rohen Bittersalzes beruht meistens auf längerem gelindem Glühen, Auflösen in Wasser, Kochen der Lösung mit gebrannter Magnesia und Abdampfen des Filtrats bis zur Krystallisation.

Eigenschaften. Die aus entsprechend concentrirter heißer wässeriger Lösung beim Erkalten oder aus verdünnter Lösung bei freiwilliger Verdunstung sich ausscheidenden säulen- und nadelförmigen farblosen Krystalle, der Form nach dem 2- und 2gliedrigen System angehörend, enthalten 7 Mol. Wasser, $SO_4\,Mg + 7\,H_2\,O$. Wenn von Bittersalz ohne nähere

Bezeichnung die Rede ist, so pflegt dieses Hydrat als die gewöhnliche Form gemeint zu sein. Das spec. Gewicht dieses Salzes ist = 1,267; bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in $^4/_5$ seines Gewichts Wasser, ist also ein relativ leicht lösliches Salz, besonders verglichen mit dem Gyps; die bei 18,75° gesättigte Lösung hat das spec. Gewicht = 1,293; in wässeriger Salzsäure löst sich das Bittersalz noch viel leichter und schneller als in Wasser, und zwar unter starker Wärmebindung; in Alkohol ist es sehr wenig löslich, sofern keine freie Säure mitwirkt; in gewöhnlicher Luft halten sich die Bittersalzkrystalle unverändert, in warmer und trockner Luft verwittern sie etwas.

Aus der heiß bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampften Lösung scheiden sich bei längerem Stehen in der Wärme Krystalle von anderer Form als der des gewöhnlichen Bittersalzes und mit 6 Mol. Wasser ab; in dieselbe Krystallmasse verwandelt sich Bittersalz, wenn man es allmälig auf 52° erhitzt. — Durch Trocknen des Bittersalzes im Vacuum über Schwefelsäure bei 100° verliert es von den 7 Molekülen Wasser 5; das sechste entweicht beim Erhitzen des krystallisirten Salzes an der Luft auf 132°; erst jenseits 210° wird das letzte Mol. Wasser ausgetrieben. Das entwässerte schwefelsaure Magnesium ist eine weiße undurchsichtige Masse von 2,606 spec. Gewicht; sie sintert beim Glühen bis zu beginnendem Schmelzen zusammen, zersetzt sich aber in stärkerer Glühhitze, so daß schweflige Säure und Sauerstoff entweichen und nach lange fortgesetztem heftigem Glühen fast nur Magnesia übrig bleibt; geschieht das Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre, so läßt sich in kürzerer Zeit die Schwefelsäure vollständig austreiben, indem der Sauerstoff derselben als Wasser, der Schwefel zum größten Theile im freien Zustande entweicht. Das entwässerte schwefelsaure Magnesium zieht aus der Luft allmälig eine der Zusammensetzung des krystallinischen Bittersalzes entsprechende Menge Wasser an; mit Wasser befeuchtet, bindet es dasselbe um so schneller und mit um so stärkerer Erhitzung, je weniger die zur Entwässerung erforderliche Temperatur überschritten war. — In einer gesättigten Bittersalzlösung bilden sich unter 0° Eis und Krystalle des Salzes mit 12 Mol. Wasser, welche aber über 0° wieder in Wasser und das gewöhnliche Bittersalz zerfallen.

Die Bedeutung des schwefelsauren Magnesiums in agronomischer Beziehung leitet sich zum Theil aus denselben Betrachtungen her, welche auf den Gyps Anwendung haben; nur kann es selbstverständlich nicht wie dieser als Material, woraus den Gewächsen Kalk zugeführt wird, in Betracht kommen, und dann ist besonders bei der Vergleichung mit jenem seine Leichtlöslichkeit als wichtiges Moment geltend zu machen. In Gegenden, wo bittersalzhaltige Erdgemische vorkommen, verdienen dieselben statt des Gypses sowohl als directes Düngungsmittel, wie zur Verbesserung des animalischen Düngers verwerthet zu werden.

Ein saures Salz, $(SO_4\ H)_2\ Mg$, krystallisirt aus der warmen Lösung des wasserfreien neutralen Salzes in concentrirter Schwefelsäure; es sind farblose, glänzende, verschobene sechsseitige Prismen; durch Wasser zersetzt sich die Verbindung in Schwefelsäure und neutrales Salz.

Schwefelsaures Magnesium-Kalium, $(SO_4)_2 Mg K_2 + 6 H_2 O$, ebenso wie das entsprechende Ammoniumsalz, krystallisirt aus den gemischten Lösungen der beiden einfachen Salze. Das Kaliumsalz findet sich als Schönit bei Staßfurt; andere daselbst sich findende Doppelverbindungen von schwefelsaurem Magnesium sind noch der Kainit, $(SO_4)_2 Mg K_2 + Mg Cl_2 + 6 H_2 O$, und der Polyhalit, $(SO_4)_2 Mg K_2 + 2 (SO_4 Ca) + H_2 O$.

§. 285. Phosphorsaures Magnesium. Ueber das Vorkommen der an Phosphorsäure gebundenen Magnesia in lebenden Körpern und unsere Unsicherheit wegen der bestimmten Verbindungsform, in welcher das phosphorsaure Magnesium als Bestandtheil von Pflanzensamen, Knochen ꝛc. auftritt, ist schon in dem Abschnitte von dem Vorkommen der Magnesia das Nöthige gesagt. Wir beschränken uns daher hier auf nähere Kenntnißnahme von deren Darstellung und den Eigenschaften der beiden in Betracht kommenden Verbindungen.

Das neutrale phosphorsaure Magnesium, $(PO_4)_2 Mg_3$, bildet sich beim Vermischen einer Bittersalzlösung mit neutralem phosphorsaurem Natrium. Der flockig gelatinöse Niederschlag schrumpft beim Trocknen zu einer weißen bröckligen Masse zusammen; dieselbe enthält bei 100° getrocknet noch 5 Mol. Wasser, welche erst in starker Hitze ausgetrieben werden; bei Weißglühhitze schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten zu einem klaren Glase, welches sich ebenso wie das ungeglühte Salz in wässerigen Säuren leicht löst. — Der Wagnerit, ein ziemlich seltenes Mineral, ist $(PO_4)_2 Mg_3 + Mg Fl_2$.

Einfach-saures phosphorsaures Magnesium, $PO_4 H Mg + 7 H_2 O$, scheidet sich in büschelig vereinigten Krystallnadeln aus, wenn verdünnte Lösungen von Magnesiumsalzen und einfach-saurem phosphorsaurem Natrium gemischt werden. Auch die Lösung von Magnesia in Phosphorsäure, ebenso ein Gemisch von essigsaurem Magnesium mit Phosphorsäure giebt langsam verdunstet dieselben Krystalle. Sie verwittern schnell an der Luft, verlieren bei 100° 4 Mol. Wasser, durch Glühen werden sie zu pyrophosphorsaurem Magnesium. In Wasser löst sich das Salz schwer, leicht dagegen in verdünnten Säuren.

Pyrophosphorsaures Magnesium, $P_2 O_7 Mg_2$, ist der in starker Hitze zu einem farblosen Glase schmelzende Rückstand vom Glühen des phosphorsauren Ammonium-Magnesiums. Pyrophosphorsaures Natrium fällt aus Bittersalzlösung erst nach Zusatz von kohlensaurem Ammonium pyrophosphorsaures Ammonium-Magnesium als einen dem Thonerdehydrat ähnlichen voluminösen Niederschlag, welcher sich in überschüssigem kohlensaurem Ammonium ziemlich leicht löst. Wird der Niederschlag in wässeriger schwefliger Säure gelöst und die Lösung gekocht, so scheidet sich das Salz als krystallinisches Pulver ab.

Phosphorsaures Magnesium-Ammonium, $PO_4 Mg NH_4 + 6 H_2 O$. Dieses durch sein Vorkommen als Bestandtheil thierischer Concretionen, im gefaulten Harn, im Inhalt und den Entleerungen des Darmkanals und als Bestandtheil von Düngergemischen interessante, außerdem für den analytischen Chemiker als Verbindungsform, welche

zur Erkennung und quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure und Magnesia dient, wichtige Salz bildet sich in allen Lösungen, in denen Magnesia, Phosphorsäure und Ammoniak zugegen sind, und zwar so, daß durch eine hinreichende Menge von Magnesia und Ammoniak sämmtliche in einer Lösung enthaltene Menge Phosphorsäure, durch letztere und Ammoniak sämmtliche Magnesia, durch Phosphorsäure und Magnesia ein großer Theil des daneben im freien Zustande oder als kohlensaure Verbindung enthaltenen Ammoniaks gefällt werden kann. Unter den nach dem Hamburger Brande (1843) aufgeräumten Massen aus alten Cloaken fand Ulex große bis 2 Gramm wiegende schön ausgebildete Krystalle derselben Verbindung; er erklärte sie mit Recht für eine besondere Mineralspecies und gab ihr den Namen Struvit. Treten in einer wässerigen Flüssigkeit die Bedingungen der Bildung von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium ein, z. B. durch Zusatz von Phosphorsäure oder eines Salzes derselben zu der ammoniakalischen Lösung eines Magnesiumsalzes, so bildet sich bei nicht zu verdünnter Lösung sogleich ein Niederschlag, welcher an der baldigen Niedersenkung aus der Flüssigkeit, dem durchscheinenden Ansehen und der sonstigen ganzen Beschaffenheit erkennen läßt, daß er in seinen einzelnen Theilen farblos krystallinisch ist; sollte er diese Beschaffenheit nicht im ersten Momente zeigen, so nimmt er sie alsbald an, und durch das Mikroskop läßt er sich an der typischen, wenn auch innerhalb gewisser Grenzen mannigfaltigen Gestaltung als jenes Salz erkennen. Aus sehr verdünnter Lösung oder wenn die Bedingungen der Bildung erst allmälig eintreten, bilden sich die Krystalle, wenn auch mikroskopisch klein bleibend, vollkommener aus und setzen sich an festen Oberflächen, z. B. an den Wänden eines Glases und besonders an den zuvor mit einem Glasstabe geriebenen Stellen ab; der aus der Flüssigkeit abgesetzte Niederschlag zeigt das Verhalten eines feinsandigen Pulvers. Die Neigung der Bestandtheile des Salzes, sich zu dieser Verbindung zu combiniren, ist so groß, daß es sich selbst unter Umständen bildet, wobei durch seine Entstehung die Flüssigkeit sauer wird. Es schließt daher das Auftreten des Salzes, z. B. in thierischen Gemischen, die saure Reaction der begleitenden Flüssigkeit keineswegs aus; nur ist in solchen Fällen die Abscheidung der vorhandenen Phosphorsäure durch Magnesia oder dieser durch jene keine vollständige; soll sie, wie es bei analytischen Operationen darauf abgesehen ist, vollständig sein, so muß für das Vorhandensein von überschüssigem Ammoniak gesorgt werden.

Das Salz verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft etwas Ammoniak, noch mehr und daneben Wasser bei längerem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure. Auf 100° erhitzt giebt es 5 Mol. Wasser und über die Hälfte des Ammoniaks ab, bei stärkerem Erhitzen entweicht der Rest des Wassers und des Ammoniaks, es bleibt ein Pulver von pyrophosphorsaurem Magnesium, welches in starker Hitze zu einem klaren Glase schmilzt. — Zu den vorzüglichsten Eigenschaften des Salzes gehört seine Schwerlöslichkeit: nach Fresenius bedarf 1 Th. des Salzes von reinem Wasser ungefähr 15300, von salmiakhaltigem nur halb so viel, nämlich 7550, von ammoniakhaltigem 45000, von

salmiak- und ammoniakhaltigem gegen 16000 Th. zur Auflösung. In wässerigen Säuren, selbst in Essigsäure ist es leicht löslich, und auch Kohlensäure erhöht die Löslichkeit in Wasser bedeutend.

Im Zusammenhange mit dem agronomischen Interesse, welches sich an die Gegenwart des phosphorsauren Ammonium-Magnesiums in den gewöhnlichen Düngergemischen und seinen aus der Zusammensetzung ohne Weiteres sich ergebenden Düngungswerth knüpft, drängt sich uns die Frage auf: wie und mit welchem Erfolge von den Bedingungen der Bildung des Salzes Anwendung zu machen sei, um von den werthvollsten Bestandtheilen des Urins außer der Phosphorsäure auch den Stickstoff ohne Abdampfung in concentrirter Form zu gewinnen, indem man, nachdem die Umsetzung des Harnstoffs zu kohlensaurem Ammonium vor sich gegangen ist, letzteres, wenigstens einen großen Theil desselben, durch Auflösen von Superphosphat darin und nachherigen Zusatz von Magnesia fällt.

§. 286. Kieselsaures Magnesium. Zu denjenigen Mineralien, welche einen Gemengtheil der über die ganze Erdoberfläche vertheilten Gebirgsarten ausmachen oder ausschließlich ganze Gebirgsmassen bilden, gehören die Silicate der Magnesia und zwar sowohl für sich mit und ohne Wasser, als in Doppelverbindungen mit andern Silicaten. Hieraus geht schon hervor, daß kieselsaures Magnesium in der einen oder der andern Form ein Hauptbestandtheil mancher Bodenarten sein müsse, und in den meisten Erden wenigstens als gegenwärtig vermuthet werden dürfe.

Olivin oder Peridot ist ein gewöhnlicher Bestandtheil von basaltischem Gestein, findet sich auch, wiewohl seltener, im Syenit eingewachsen, und verdient außerdem Beachtung wegen seines Vorkommens in manchen Meteorsteinen. Einzeln ausgebildete Krystalle nennt man Chrysolith; der gewöhnliche Olivin bildet derbe krystallinisch körnige Massen. Der Zusammensetzung nach ist er $Si\,O_4\,Mg_2$; gewöhnlich ist jedoch ein mehr oder minder großer Theil des Magnesiums durch Eisen ersetzt, auch sind meistens kleine Mengen Mangan oder andere der Magnesia isomorphe Metalloxyde zugegen. Je mehr Eisenoxydul darin ist, um so mehr zeigt er sich zur Verwitterung disponirt, da dasselbe sich allmälig in Eisenoxyd verwandelt. Er ist gewöhnlich gelblich grün gefärbt, durchscheinend, krystallisirt 2- und 2gliedrig, spec. Gewicht = 3,33 bis 3,44, ist sehr schwer schmelzbar, übertrifft in der Härte den Feldspath. Durch wässerige Salzsäure wird er nur im feinpulverisirten Zustande, leichter von heißer Schwefelsäure zersetzt.

Etwas abweichend zusammengesetzt ist der Talk, der schon dadurch interessant ist, daß nach ihm die Magnesia den Namen Talkerde führt. Er enthält in der Regel etwas Eisenoxydul, Thonerde und Kali. Er hat zwar krystallinische Struktur, kommt jedoch nicht in deutlich ausgebildeten Krystallen vor, sondern als Aggregat von schuppigen blättrig strahligen Theilen, von denen einzelne auch die Form rhombischer und sechsseitiger Tafeln zeigen; diese Theile sind entweder zu nierenförmigen und traubigen Stücken von vorwaltend weicher Beschaffenheit, oder sogenanntem

Talkschiefer vereinigt. Der Talk ist weich (in der Härte noch dem Gyps nachstehend), biegsam, auf den Spaltungsflächen perlmutterglänzend, in dünnen Schichten durchscheinend, zuweilen sogar durchsichtig hellgrau, gelblich oder grünlich gefärbt; neben seinem Glanze und der Weichheit ist besonders die Eigenschaft, sich mild und fettig anzufühlen, an ihm gleichwie an einigen ihm verwandten Mineralien ausgezeichnet. Das spec. Gewicht ist = 2,6 bis 2,8. Mit dem Olivin hat er die Schwerschmelzbarkeit gemein, blättert sich aber beim Glühen auf und wird hart. Dem Angriff von Säuren widersteht er noch mehr als der Olivin, und zwar sowohl im geglühten als im ungeglühten Zustande. Er verwittert leicht unter dem Einflusse der Atmosphärilien und bildet einen nassen schweren Boden, der um so unfruchtbarer ist, je weniger dem Talk andere Mineralien beigemischt waren. Technisch wird er als Polir- und frictionverminderndes Mittel, die weicheren Sorten zu Pastellfarben benutzt. Hauptfundorte für den Talk sind das ältere Gebirge in Sibirien, Schottland, die Schweizer und Tyroler Alpen, woselbst auch der Talkschiefer ganze Gebirgsmassen bildet; er bildet dort Uebergänge zum Chlorit-, Glimmer- und Thonschiefer.

Speckstein, Steatit, Seifenstein, spanische oder venetianische Kreide kommt gewöhnlich in derben Massen von unebenem, splittrigem Bruch und 2,6 bis 2,8 spec. Gewicht vor; ist weich, fühlt sich fettig an, färbt kreideartig ab. Der Einwirkung hoher Temperatur und Säuren widersteht er ähnlich dem Talk. Er findet sich auf Erzlagerstätten, zuweilen auch im Serpentin. Man benutzt ihn ähnlich wie Talk, außerdem zum Vorzeichnen auf wollenen und seidenen Zeugen, zur Verfertigung von Stöpseln, welche hohe Hitzegrade oder Säuren aushalten sollen, zu Gasbrennern, auch als Zusatz zur Porzellanmasse und zu verschiedenen Schnitzwerken.

Serpentin, Formel des reinen (Ophit, Pikrolith, Marmalith): $Si_2\,O_7\,Mg_3 + 2\,H_2\,O$. Er ist, obschon von krystallinischer Struktur, doch meist derb; schwach fettglänzend, mehr oder minder durchscheinend; gewöhnlich von grünlicher Farbe, aber auch nicht selten buntgefleckt, geadert oder geflammt; spec. Gewicht = 2,5 bis 2,6; wird beim Erhitzen unter Wasserverlust weiß und durchsichtig. In starker Hitze schmilzt er an den Kanten. Durch Salzsäure, noch leichter durch Schwefelsäure wird er unter Abscheidung von Kieselgallerte zersetzt. Am reinsten kommt der edle Serpentin auf Erzlagerstätten und im körnigen Kalkstein vor. Durch Vermengung mit andern Mineralien, nämlich Asbest, Pikrosmin, Augit, Magneteisen, Chromeisenstein, Thon, kohlensaurem Calcium, kohlensaurem Magnesium ꝛc. werden die äußern Eigenschaften des Serpentins mehr oder weniger modificirt. Diese unreinen Abänderungen desselben nennt man gemeinen Serpentin; derselbe bildet größere oder kleinere Gänge und Stöcke im Granit, Gneiß, Glimmerschiefer, Thonschiefer, Kalkstein, überhaupt in vielen Bildungen des älteren Gebirges. Die Verwitterung des Serpentins und die Fruchtbarkeit der aus ihm hervorgehenden thonigen Erdgemische wird durch seine Nebenbestandtheile wesentlich modificirt. Seine technische Verarbeitung zu Platten, Reibschalen,

Büchsen und anderen Geräthschaften gründet sich auf die Leichtigkeit, womit er sich schneiden, drehen und sonst bearbeiten läßt. — Der Pikrosmin kommt in seinen Eigenschaften dem Serpentin sehr nahe und ist in manchen Serpentingebirgsarten in vorwaltender Menge enthalten.

Ebenfalls wasserhaltiges kieselsaures Magnesium ist der Meerschaum. Er ist amorph, von feinerdigem Bruch, mattem Ansehen, undurchsichtig, weiß mit einem Stich ins Gelbliche oder Röthliche; weich, dabei zähe; saugt vermöge seiner Porosität Flüssigkeiten auf und haftet an der Zunge. Das scheinbare spec. Gewicht ist = 1,3 bis 1,6. In der Hitze verliert er sein Wasser, schrumpft zusammen und erhärtet. Von starken Säuren wird er zersetzt unter Abscheidung von Kieselgallerte. Wird er nicht über die Temperatur hinaus, wobei er das Wasser abgiebt, erhitzt, so nimmt er aus der Luft oder beim Befeuchten das verlorene Wasser unter Erwärmung wieder auf, nicht aber nach stärkerem Erhitzen. Sein Hauptfundort ist Kleinasien, wo er auf Lagern vorkommt. Allgemein bekannt ist seine Verarbeitung zu Pfeifenköpfen.

§. 287. Doppelverbindungen von kieselsaurem Magnesium mit kieselsaurem Calcium. In dem Olivin kann ein kleinerer oder größerer Theil des Magnesiums durch äquivalente Mengen Calcium vertreten sein. Künstliche krystallisirte Verbindungen dieser Art, in der Krystallform mit dem Olivin übereinstimmend, hat man theils als zufällig entstandene Hüttenschlacken beobachtet, theils willkürlich hervorgebracht durch Zusammenschmelzen von 6 Th. Magnesia mit 8 Th. Kalkerde und 9 Th. Kieselerde. Ein nach ähnlichem Verhältniß zusammengesetztes Mineral ist der Batrachit. Diese Verbindungen zeichnen sich vor dem kalkfreien kieselsauren Magnesium durch viel leichtere Schmelzbarkeit aus.

Augit, Pyroxen, ist in reinster Form ein Calcium-Magnesium-Silicat von der Zusammensetzung $Si\,O_3\,Ca\,Mg$. Verbindungen von derselben Zusammensetzung und Krystallform wie der Augit hat man künstlich durch Zusammenschmelzen der nach entsprechendem Verhältniß gemengten Bestandtheile dargestellt, auch als zufälliges Produkt in Eisenhohofenschlacken gefunden. Als Mineral kommt der Augit in verschiedenen älteren und neueren Gebirgsarten vulkanischen Ursprungs vor; er tritt darin entweder in einzelnen deutlichen Krystallen (des 2- und 1gliedrigen Systems) oder als derbe körnige Masse, Augitfels auf. Bemerkenswerth ist auch das Vorkommen von Augit in Meteorsteinen. Ein größerer oder geringerer Theil des Calciums und Magnesiums ist darin häufig durch Eisen- und Mangan ersetzt, wodurch ebenso wie durch Einmischung von Thonerde mancherlei in der Farbe und andern Eigenschaften von einander verschiedene Formen entstehen, welche zum Theil besondere Namen führen, als: Diopsit, gemeiner Augit, Kokkolith (körniger Augit), Diallag, Bronzit, Hypersthen. Selten ist der Augit farblos und durchsichtig, gewöhnlich durchscheinend bis ganz undurchsichtig und schwärzlich grün bis schwarz. Spec. Gewicht = 3,2 bis 3,5. In der Gebläsehitze schmilzt er zu einem, je nach der Reinheit, farblosen oder

grau, braun bis schwarz gefärbten Glase. Von wässeriger Säure wird er schwer angegriffen. Er verwittert schwer, und Körner desselben lassen sich daher nicht selten in den sandigen Gemengtheilen von Ackererden, welche von verwittertem Basalt oder andern augitischen Gebirgsarten herrühren, herausfinden.

Hornblende, Amphibol, gehört der Form nach zu demselben Krystallsysteme wie der Augit, und steht ihm auch in der Zusammensetzung nahe. Diese ist für die weiße krystallisirte Hornblende $Si_2\ O_6\ Ca\ Mg_3$, wobei zu bemerken ist, daß in der Hornblende noch mehr als beim Augit Calcium und Magnesium durch Eisen und Mangan vertreten sind, auch manche Hornblendearten reich an Thonerde sind. Die Krystalle der Hornblende sind säulenartig, und zwar theils kurz und dick, theils dünn und langstengelig bis zu nadelförmiger und fasriger Beschaffenheit. Farbe, Glanz, Durchsichtigkeit, Schmelzbarkeit und Verhalten zu Säuren sind ähnlich wie beim Augit; das spec. Gewicht etwas geringer, nämlich zwischen 2,9 und 3,4. Eine Verschiedenheit zwischen beiden Mineralien zeigt sich im Habitus und in der Theilbarkeit der Krystalle. Die Hornblende läßt nach den Gebirgsarten, denen sie angehört, überhaupt nach der Art ihres Vorkommens vermuthen, daß sie durch langsame Erkaltung aus dem geschmolzenen Zustande entstanden sei. Sie ist ein Hauptbestandtheil vieler Urgebirgsarten, besonders des Syenits, welcher ein Gemenge von Feldspath oder Labrador und Hornblende ist, und der sogenannten Hornblendegesteine; aber auch Weißstein, Granit, Porphyr, Gneiß, Feldstein enthalten häufig Hornblende unter ihren Gemengtheilen. Daher findet sie sich in Erdgemengen, welche aus der Zertrümmerung und Verwitterung dieser Gebirgsarten hervorgegangen sind und es machen Bruchtheile und Verwitterungsprodukte derselben einen nicht seltenen Gemengtheil der Ackererden aus. Ihre Geneigtheit zu verwittern, wodurch ein dunkelgefärbtes, seiner Zusammensetzung und seinen physikalischen Eigenschaften nach nicht genügend erforschtes, feinerdiges Gemisch daraus wird, ist wesentlich von einem gewissen Eisenoxydulgehalte abhängig. — Die hauptsächlichsten besonderen Hornblendearten, welche man unterscheidet, sind: Tremolith, von heller Färbung, giebt ein farbloses Glas; Strahlstein, langgestreckt, faserig, büschelförmig, von grünlicher Färbung; gemeine Hornblende, dunkelgrün, leicht schmelzbar, giebt beim Schmelzen ein schwarzgraues Glas, ist durch größeren Gehalt an Eisenoxydul und einer thonerdehaltigen Verbindung ausgezeichnet; Anthophyllit, derb, schwer schmelzbar, giebt ein schwarzgraues Glas. — Der Asbest, von der Unverbrennlichkeit der aus ihm gefertigten Gewebe benannt, ist Hornblende in zartfaseriger Gestalt. Besteht er aus äußerst feinen, haarförmigen, elastisch biegsamen, seideglänzenden, weichen Krystallen, so nennt man ihn Amianth oder Bergflachs, bei dem gemeinen Asbest treten diese Eigenschaften weniger hervor. Bergkork nennt man ein aus filzartig ineinander geflochtenen Asbestfäden bestehendes Mineral. Man findet den Asbest im Serpentingestein, zu dessen gewöhnlichen Einmengungen er gehört, ferner im Gneiß, Glimmerschiefer, auch auf Eisen- und Kupferlagerstätten. — Ein gleichmäßig und innig

verwachsenes Gemenge von Augit und Hornblende heißt als Mineral Smaragdit, und wenn Granaten mit eingewachsen sind Eklogit. Der Uralit der Grünsteine des Urals hat die Gestalt des Augits und die Theilbarkeit der Hornblende.

Das Aluminium.

Zeichen: Al, Atomgewicht = 27,4.

§. 288. Das Aluminium, dessen Oxyd als Thonerde bekannt ist, wurde früher mit einigen selteneren Metallen in die Gruppe der Metalle der reinen Erden gestellt; seitdem man aber das ältere Eintheilungsprincip aufgegeben hat und die Elemente je nach ihrer Aehnlichkeit im chemischen Verhalten in einzelne Gruppen ordnet, finden wir das Aluminium mit den meistens als dreiwerthig auftretenden Elementen Eisen, Chrom und Mangan vereinigt. Wenn wir von diesen sowie allen übrigen Metallen hier nur dem Aluminium noch unsere Aufmerksamkeit schenken, so hat das seinen Grund in dem geringen Interesse, welches diese Metalle in agriculturchemischer Beziehung bieten, während die Verbindungen des Aluminiums an der Bildung der festen Erdrinde, vor allem an der Entstehung unserer Ackererden einen so sehr wesentlichen Antheil genommen haben und noch nehmen.

Das Geschichtliche unserer Kenntniß von dem Aluminium und dessen Verbindungen ist auf den Alaun zurückzuführen, nach dessen lateinischem Namen (alumen) das Metall benannt ist. Den Alten schon war der Alaun und gewisse Anwendungen desselben, namentlich in der Medicin, zum Färben und Gerben bekannt, wenn er auch von gewissen ähnlich wirkenden Stoffen nicht immer unterschieden wurde. Das Metall selbst wurde erst 1827 von Wöhler dargestellt.

Ueber das Vorkommen der Aluminiumverbindungen in der Natur läßt sich im Allgemeinen aussagen, daß sie vorzugsweise bezeichnend für die Constitution der festen Erdrinde sind. Als in weitester Ausdehnung auftretende Gemengtheile der verbreitetsten Gebirgsmassen und ihrer erdigen Zertrümmerungs- und Verwitterungsprodukte, also auch der gewöhnlichen Bodenarten mit ihren oberen pflanzentragenden und den tieferen Untergrunds-Schichten, kommen vor allen die kieselsäurehaltigen Verbindungen der Thonerde in Betracht. Dem allgemein verbreiteten Vorkommen dieser unlöslichen Aluminiumverbindungen gegenüber ist dasjenige der reinen Thonerde und des Hydroxyds, ebenso löslicher Aluminiumverbindungen weit zurückstehend. In den natürlichen Wässern finden sich letztere meistens nur spurenweise oder fehlen ganz. In den Pflanzen hat man die Gegenwart von Thonerde lange Zeit nicht auffinden können und glaubte daher, das Aluminium sei ein den Pflanzenorganen fremdes Element, bis 1847 durch den Fürsten Salm-Horstmar die Aufmerksamkeit auf die schon früher von Berzelius beobachtete relativ reichliche Gegenwart von Thonerde in der Asche von

Lycopodium-Arten gelenkt wurde. Ein constantes, wenigstens mehr als spurenweises allgemeines Auftreten derselben in den Pflanzen ist nicht wahrscheinlich; das in dieser Beziehung anomale Verhalten der Lycopodien, in denen man sie gefunden hat, steht mit der gleichfalls anomalen Säureabsonderung durch die Wurzeln dieser Pflanzen im Zusammenhang, ebenso wie umgekehrt das Fehlen von Aluminiumverbindungen unter den löslichen Bestandtheilen der fruchtbaren Bodenarten ein beachtenswerther Umstand ist. Dem thierischen Körper ist das Aluminium noch mehr als der Pflanzenwelt ein fremdes Element.

Die Darstellung des Aluminiums kann auf verschiedene Weise geschehen: durch Hinüberleiten der Dämpfe von Chloraluminium über erhitztes Kalium oder Natrium, durch elektrolytische Zersetzung von geschmolzenem Natrium-Aluminiumchlorid oder durch Zersetzung der letzteren Verbindung mittelst Natrium. Im größeren Maßstabe wird es jetzt aus dem Kryolith, $3\,NaFl + AlFl_3$, dargestellt.

Das Aluminium hat entschiedenen Metallglanz und andere den Metallen zukommende Eigenschaften; die Farbe ist weiß mit einem schwach bläulichen Schimmer; an der Luft hält es sich unverändert, wie schon aus der Dauerhaftigkeit des Ansehens der Schmuckgegenstände hervorgeht, zu denen es vielfach verarbeitet wird. Frisch gegossen ist es weich wie reines Silber und von 2,56 spec. Gewicht; nach dem Walzen oder Hämmern ist es bedeutend härter, etwa dem Eisen nahe kommend und das spec. Gewicht auf 2,67 erhöht; diese Härte und Zähigkeit neben dem geringen spec. Gewichte und dem metallischen Glanze überraschen uns, wenn wir ein massives Stück in die Hand nehmen, im Gegensatze zu dem großen spec. Gewichte der im Uebrigen ähnliche äußere Eigenschaften darbietenden gewöhnlichen Metalle. Es läßt sich leicht zu Draht ausziehen, auch in dünne Blätter von der Dicke etwa des unächten Blattgoldes auswalzen. Der Wärmeausdehnungscoëfficient ist etwas größer als derjenige des Zinks; das Elektricitätsleitungsvermögen ungefähr halb so groß als dasjenige des Silbers oder Kupfers; die spec. Wärme = 0,2143. Das käufliche Aluminium ist nicht rein, es enthält gewöhnlich 1 bis 3 Procent Silber und etwas Silicium. Es legirt sich mit andern Metallen und macht diese meistens spröder und härter; von Kupfer, welches nur 1 Procent Aluminium enthält, rühmt man, daß es härter und zäher als reines Kupfer und dabei dehnbar sei. Die schon erwähnte Dauerhaftigkeit des Aluminiums an der Luft beweist, daß es bei gewöhnlicher Temperatur weder von feuchtem Sauerstoff, noch von Schwefelwasserstoff afficirt wird; auch in der Hitze oxydirt es sich nur oberflächlich, dünnes Blattaluminium aber, bis zum Glühen erhitzt, verbrennt in Sauerstoffgas mit starkem Glanze und solcher Hitzeentwickelung, daß die gebildete Thonerde schmilzt; dieselbe Form des Metalls verbrennt mit weißem Lichte auch in Chlorgas, wenn die Entzündung durch etwas unächtes Blattgold vermittelt wird, welches an dem in das Chlor gebrachten Blattaluminium applicirt war; Schwefel dagegen läßt sich über Aluminium abdestilliren, ohne sich damit zu verbinden. Auf Wasser wirkt massives Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur nicht;

dünnes Blattaluminium zersetzt aber das Wasser langsam bei 100° unter Wasserstoffentwickelung. Von wässerigen Alkalien wird das Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur stark angegriffen; es bildet sich dabei Alkali-Aluminat und ein dem sich lösenden Aluminium entsprechendes Quantum Wasserstoffgas. Von Säuren wird es verhältnißmäßig weniger afficirt: verdünnte oder concentrirte Salpetersäure, auch verdünnte Schwefelsäure wirken in der Kälte nicht darauf, wohl aber Salzsäure; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen unter Bildung von schwefelsaurem Aluminium und Schwefligsäure-Anhydrid, in wässeriger Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen unter Entwickelung von Wasserstoff. Schmelzender Salpeter wirkt erst in der Temperatur darauf, wo er anfängt alkalisch zu werden.

Aluminiumoxyd, Al_2O_3.

Thonerde, Alaunerde.

§. 289. Die Thonerde ist das einzige bekannte Oxyd des Aluminiums. In der Natur findet sie sich selten frei, dagegen als hervorragender Bestandtheil der wichtigsten Silicat-Mineralien so allgemein und so massenhaft verbreitet, daß sie hierin nur von der Kieselerde übertroffen wird. Außerdem kommen aber auch noch andere Thonerdeverbindungen unter den Mineralien vor, besonders Aluminiumhydroxyd, nächstdem schwefelsaures, auch phosphorsaures Aluminium ꝛc. Die verschiedenen Formen, unter denen die an keinen andern Körper chemisch gebundene Thonerde als Mineral vorkommt, faßt man mineralogisch im Korundgeschlechte zusammen. Es gehören dahin: der Saphir, der Rubin, der edle und gemeine Korund als deutlich krystallisirte und der Smirgel als körnig derbe oder erdige Form. Die drei ersten gehören zu den werthvollsten Edelsteinen, was neben dem relativ seltenen Vorkommen hauptsächlich in den dem Diamanten nahestehenden physikalischen Eigenschaften begründet liegt: die krystallisirte Thonerde ist nächst dem Diamanten der härteste Körper, auch zeichnet sie sich durch hohes Lichtbrechungsvermögen und starken Glanz aus; sie krystallisirt gewöhnlich in Pyramiden und Säulen, deren Grundform ein spitzes Rhomboëder des 3- und 3gliedrigen Systems ist; das spec. Gewicht variirt je nach der Reinheit von 3,5 bis 4,05. Der Saphir ist entweder farblos oder schön blau; die farblosen Varietäten haben zu Linsen geschliffen einen besonderen Werth wegen des durch das starke Lichtbrechungsvermögen bedingten großen Focalabstandes. Die schön rothen Abänderungen nennt man Rubin (nicht zu verwechseln mit dem Spinell-Rubin, d. i. der schön hochrothen Varietät des Spinells, welcher seiner Zusammensetzung nach ein Magnesium-Aluminat ist), die gelben orientalische Topase, die violetten orientalische Amethyste; die minder rein gefärbten wenig oder nicht durchscheinenden heißen Korund. Diese Edelsteine kommen in Basalten und älteren Gebirgsarten vulkanischen

Ursprungs, sowie in dem von solchen ursprünglichen Lagerstätten stammenden Schuttboden und Flußsande vor. Der Smirgel unterscheidet sich vom Korund durch mindere Reinheit, schmutzige mehr oder minder dunkle Färbung und körnige Struktur oder derbe Beschaffenheit. Er findet sich hauptsächlich im Glimmerschiefer und Chloritschiefer. Wegen seines minder seltenen, an einzelnen Orten (z. B. Wothri und Peretro auf Naxos, Smyrna, Granada, Grönland, im sächs. Erzgebirge) sogar reichlichen Vorkommens eignet er sich zu technischem Gebrauche; wobei seine Härte nutzbar gemacht wird zum Schleifen oder Poliren von Edelsteinen, Glas und Metallen.

Künstlich stellt man Thonerde dar durch Glühen des Hydroxyds oder des Ammoniakalauns. Krystallinisch und mit allen charakteristischen Eigenschaften des Korunds läßt sie sich u. a. durch Einwirkung von glühendem Kalk auf den Dampf des Chloraluminiums erhalten. Das aus dem Hydroxyd dargestellte Produkt ist weiß und läßt sich, wenn nur schwache Glühhitze darauf gewirkt hatte, leicht zu einem trockenen zarten Pulver zerreiben; hatte nur der zur Austreibung des Wassers nöthige Hitzegrad eingewirkt, so nimmt der Rückstand unter Wärmeentwickelung wieder 1 Mol. Wasser auf. Durch heftiges Glühen sintert die künstliche Thonerde zu einer harten Masse zusammen, welche am Stahl Funken giebt und Glas ritzt; in der Hitze des Knallgasgebläses schmilzt die natürliche gleichwie die künstliche Thonerde und erscheint nach dem Erkalten als ein gelbliches, durchsichtiges Glas von krystallinischer Struktur und der Härte des Korunds.

Die Thonerde ist vollkommen in Wasser unlöslich, geruch- und geschmacklos; von Säuren wird sie um so weniger angegriffen, je mehr sie durch gesteigerte Hitzegrade korundartig geworden war; das aus dem Hydroxyd durch mäßig starkes Glühen erhaltene pulverförmige Produkt löst sich allmälig in heißer Salzsäure und Schwefelsäure, noch leichter in schmelzendem, saurem-schwefelsaurem Kalium oder Natrium, in schmelzendem Alkalihydrat oder kohlensaurem Alkali, letzteres unter Entwickelung von Kohlensäure.

§. 290. **Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat).** Durch ätzende oder kohlensaure Alkalien, ebenso durch alkalische und kohlensaure Erden wird aus der wässerigen Lösung eines Aluminiumsalzes Thonerdehydrat als farblose, sehr voluminöse, bald schwammige, bald mehr gallertartige Masse gefällt; war zugleich Phosphorsäure in der Lösung, so besteht der Niederschlag aus einem Gemisch von Thonerdehydrat und dem diesem im äußern Verhalten ähnlichen phosphorsauren Aluminium, resp. aus letzterem allein, sofern eine entsprechende Menge von Phosphorsäure vorhanden war. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Aluminium wird ein Thonerdehydrat gefällt, welches schwefelsäurehaltig ist, oder auch als ein mehr oder minder basisch schwefelsaures Aluminium angesehen werden kann; namentlich gilt dies von der durch Ammoniak bewirkten Fällung; digerirt man den durch kohlensaures Kalium oder Natrium erhaltenen Niederschlag einige Zeit mit der Flüssigkeit, worin das Fällungsmittel noch vorwaltet, so entzieht dieses der Thonerde den

größten Theil der Schwefelsäure; um den Niederschlag ganz frei davon und zugleich von der fest adhärirenden mehr oder minder großen Portion kohlensauren Alkalis, also ein reines Aluminiumhydroxyd zu erhalten, muß man ihn, nachdem er ausgewaschen ist, wieder in Salzsäure lösen, diese Lösung mit Ammoniak übersättigen, den Niederschlag auswaschen und trocknen. Das aus wässeriger Lösung gefällte Thonerdehydrat zeigt in dem äußern Habitus, auch in dem Grade der Löslichkeit in schwachen Säuren, Modificationen je nach der Concentration der Lösung, aus welcher es gefällt war, ebenso nach der bei der Fällung obwaltenden oder nachher darauf einwirkenden Temperatur und nach anderen Umständen. Beim Trocknen schwindet der aus höchst fein zertheilten amorphen Partikelchen bestehende Niederschlag, welcher selbst unter dem Mikroskope ähnlich wie gallertartige Kieselsäure und andere Körper dieser Art keine bestimmt geformte Aggregation erkennen läßt, zu einer durchscheinenden oder weißlichen zerreiblichen Masse von verhältnißmäßig geringem Volumen; bei 100° getrocknet zeigt der Rückstand die Zusammensetzung $Al(OH)_3$. Von derselben Zusammensetzung ist das mit dem Namen Hydrargillit bezeichnete Mineral, welches, wenn es phosphorsäurehaltig ist, auch Gibbsit genannt wird; es erscheint in regelmäßigen sechsseitigen Säulen krystallisirt und ist in Säuren relativ schwerer löslich. Auch das aus der Auflösung in wässerigem Kali oder Natron durch Salmiak gefällte Thonerdehydrat ist so zusammengesetzt; ferner dasjenige, welches sich aus jener Lösung bei ihrer Aufbewahrung in Flaschen oder an der Luft langsam abscheidet; letzteres bildet kleine warzenförmig oder zu zusammenhängenden Krusten vereinigte Krystallkörner und wird von Säuren wenig angegriffen. Wird dies Hydroxyd vorsichtig erhitzt, so spaltet es sich in Wasser und ein Hydroxyd von der Zusammensetzung $AlO.OH$, welches auch als Mineral unter dem Namen Diaspor vorkommt, so benannt, weil es beim Erhitzen heftig zerknistert, wobei es zu glänzenden Schüppchen zerfällt. — Aus dem Umstand, daß bei der Behandlung von Thon, Lehm und Ackererde mit wässerigen Säuren ein mehr oder minder großer Theil der Gesammtmenge von Thonerde, welche das Gemisch enthält, aufgelöst und aus diesen Erdgemischen auch durch wässeriges Kali oder Natron neben Kieselsäure immer etwas Thonerde ausgezogen wird, könnte man vermuthen, daß Thonerdehydrat darin enthalten, dasselbe also ein allgemeiner und gewöhnlicher Bestandtheil der Ackererden sei, es ist jedoch schwer nachzuweisen, ob die gelöste Thonerde oder auch nur ein Theil derselben als bloßes Thonerdehydrat vorhanden oder an Kieselsäure gebunden war; wir werden beim Thon auf diese Frage noch wieder zurückkommen müssen.

Das auf gewöhnliche Weise aus Aluminiumsalzen durch Alkalien oder aus der Lösung in überschüssigem Alkali durch Salmiak gefällte Thonerdehydrat ist in reinem Wasser unlöslich, ebenso in salmiakhaltigem Wasser und in solchem, welches kohlensaures Ammonium oder Schwefelammonium enthält, durch Aetzammoniak aber kann etwas Thonerde in Lösung erhalten werden, und zwar um so mehr, je weniger daneben Salmiak, kohlensaures Ammonium oder Schwefelammonium zugegen ist;

versetzt man daher eine neutrale Thonerdelösung mit Ammoniak, so verschwindet von dem zuerst hervorgebrachten Thonerdehydrat-Niederschlage bei fernerer Uebersättigung des Gemisches mit Ammoniak um so mehr, je größerer Ueberschuß von jenem angewandt wird; kocht man die von dem ungelöst gebliebenen Thonerdehydrat abfiltrirte Flüssigkeit, so scheiden sich allmälig Flocken von Thonerdehydrat daraus ab, bis nach vollständiger Verjagung des Ammoniaks alle gelöst gewesene Thonerde gefällt ist; ein großer Theil derselben wird aus der Lösung auch durch Zusatz von Salmiak, Schwefelammonium oder kohlensaurem Ammonium abgeschieden.

Neben dem gewöhnlichen in Wasser unlöslichen Aluminiumhydroxyde existiren noch zwei unter sich wesentlich verschiedene lösliche Thonerde-Modificationen. Die erste Modification bildet sich aus essigsaurem Aluminium, welches man dadurch erhält, daß man die Auflösung von schwefelsaurem Aluminium mit einer zur Zersetzung gerade ausreichenden Menge essigsauren Bleis versetzt und die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Lösung schnell bei einer nicht über + 38° gehenden Temperatur eindampft. Löst man den Rückstand in Wasser und erwärmt ihn längere Zeit auf 100°, so entweicht der größte Theil der Essigsäure, ohne daß sich Thonerde ausscheidet. Eine solche Lösung von Thonerde nun zeichnet sich dadurch aus, daß sie durch Mineralsäuren und die meisten organischen Säuren, ferner durch die Alkalien, viele Neutralsalze und die Decocte von Farbehölzern zum Coaguliren gebracht wird; in dieser coagulirten Form ist sie schon nach ihrem äußern Verhalten, nämlich eine mehr gallertartige als voluminös flockige Beschaffenheit, und besonders dadurch von dem gewöhnlichen Thonerdehydrat verschieden, daß das Coagulum sich nicht in stärkeren Säuren unmittelbar, sondern erst bei längerer Einwirkung und beim Erhitzen löst, wobei ebenso wie durch längere Einwirkung von Aetzkali gewöhnliche Thonerde daraus wird. Bei 100° getrocknet ist diese lösliche Modification des Aluminiumhydroxyds nach der Formel $Al_2O_5H_4$ zusammengesetzt.

Die andere lösliche Modification des Thonerdehydrats erhält man, wenn man unlösliches Aluminiumhydroxyd in Chloraluminiumlösung auflöst und der Dialyse unterwirft. Das Aluminiumsalz diffundirt durch die dialysirende Membran, während in dem Dialysator eine Lösung von Aluminiumhydroxyd zurückbleibt. Die so erhaltene Lösung ist sehr zum Coaguliren disponirt; eine reine, selbst verdünnte Lösung bleibt höchstens einige Tage lang flüssig; die Coagulirung erfolgt schnell durch die geringsten Mengen von Salzen oder Ammoniak, ebenso durch Säuren, wenn die zugesetzte Säuremenge nicht ausreicht, ein lösliches Aluminiumsalz zu bilden; ferner durch Gummi oder Caramel, nicht aber durch Zusatz von Alkohol oder Zucker. Eine 0,5 Procent Thonerde enthaltende Lösung kann noch, ohne zu gelatiniren, gekocht werden; wird sie aber auf ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampft, so coagulirt sie plötzlich; Lackmuspapier wird von der Lösung schwach gebläut, dabei findet aber Coagulirung statt; diese wird überhaupt auch durch Pflanzenfaser bewirkt, weshalb auf Leinwand und Baumwolle

durch Eintauchung in eine solche Lösung Thonerde niedergeschlagen und in der zur Bindung von Farbstoffen geeigneten Weise befestigt wird.

Die Thonerde ist eine schwache Basis und steht darin nicht nur den Alkalien und alkalischen Erden, sondern auch vielen Oxyden der Schwermetalle bedeutend nach; ihre löslichen Salze reagiren sauer; der Geschmack der Lösung ist säuerlich zusammenziehend und schwach süßlich. Diejenigen Aluminiumsalze, deren Säure in der Hitze flüchtig ist, zersetzen sich beim Glühen, so daß nach dem Entweichen der Säure Thonerde zurückbleibt. Man kennt zwei Arten von Aluminiumsalzen, je nachdem sie sich von der Gruppe $Al\,(OH)_3$ oder $Al\,O.\,OH$ herleiten. Die erstere ist ihrer Zusammensetzung nach eine dreisäurige Basis und kann also drei Reihen von Salzen bilden; die Salze der zweiten Gruppe werden hauptsächlich als basische bezeichnet. Die (nicht basischen) Verbindungen des Aluminiums mit den gewöhnlichen unorganischen Säuren, außer Kieselsäure, Phosphorsäure und Borsäure, sind in Wasser löslich, viele derselben auch krystallisirbar. Sehr disponirt ist die Thonerde, unlösliche basische Salze zu bilden, dieselben entstehen vielfach schon durch Erhitzen der wässerigen Lösung des neutralen Salzes oder durch partielle Beimischung einer stärkeren Basis.

Gegen die Alkalien und alkalischen Erden verhält sich das Aluminiumhydroxyd sowohl auf nassem wie auf feurig flüssigem Wege wie eine Säure. Seine Verbindungen mit basischen Oxyden, die sogenannten Aluminate, werden in einem besonderen Abschnitte zu besprechen sein.

Eine besondere Art von unlöslichen Verbindungen, zu der räthselhaften Kategorie von Stoffcombinationen gehörig, welche der Bedingung ihres Entstehens und Bestehens nach an der Grenze nur mechanischer Adhäsion und chemischer Affinitätswirkung stehen, verdient um so mehr unsere Aufmerksamkeit, als die in agronomischer Beziehung wichtige Silicatverbindung der Thonerde, der Thon, durch ein ähnliches Verhalten eine höhere Bedeutung als Bodengemengtheil hat. Wir erinnern uns zunächst der oben bereits erwähnten Eigenschaft des Thonerdehydrats, bei seiner Fällung durch stärkere Basen einen Theil der Schwefelsäure oder anderer Säuren, womit die Thonerde verbunden war, festzuhalten, ebenso einen Theil des Fällungsmittels; nicht minder reißt sie auch von andern in der Lösung enthalten gewesenen Substanzen, welche unter den obwaltenden Umständen in dem Flüssigkeitsgemisch gelöst geblieben sein würden, mehr oder weniger mit nieder, z. B. Magnesia, welche als salmiakhaltige Lösung durch Ammoniak nicht gefällt wird, aber stets in den aus solcher Lösung durch Ammoniak hervorgebrachten Thonerdehydratniederschlägen enthalten ist, wenn neben dem Aluminiumsalze ein Magnesiumsalz in der Lösung enthalten war. Umgekehrt wird Thonerde aus ihren Lösungen durch feste Körper, namentlich organische Substanzen, gefällt, indem sie sich mit denselben verbindet; dies ist z. B. von Seiten der Pflanzenfaser der Fall, wenn dieselbe mit einer Auflösung von essigsaurem Aluminium getränkt wird; unlösliche Albuminatverbindungen oder zu verwandten Kategorien gehörige stickstoffhaltige Substanzen, z. B. Wolle und Seide, können die Thonerde sogar aus deren Verbindung mit stärkeren Säuren

als Essigsäure abscheiden. Es beruht hierauf die für die Färbereitechnik wichtige Benutzung der Aluminiumsalze als sogenannte Beizmittel, um nämlich in den Fasern der zu färbenden Zeuge Thonerde zu befestigen, mittelst deren die so angebeizten Zeuge disponirt sind, Farbestoffe aus Lösungen aufzunehmen, so daß die Farbe nachher der auflösenden Wirkung des Wassers widersteht. Die Darstellung der Fabrikate mittelst Thonerde beruht darauf, daß der gelöst gewesene Farbestoff an Thonerdehydrat festgebunden wird, welches aus der gemeinschaftlichen Lösung gefällt wird. Vermischt man Thonerdehydrat mit Auflösungen von humosen Stoffen, so entzieht es dieselben der Flüssigkeit in derselben Weise wie andere aufgelöste organische Farbstoffe; es macht sie unlöslich, indem es sich damit verbindet. Dasselbe geschieht, wenn ein aufgelöstes Aluminiumsalz mit der alkalischen Lösung eines Humusgemisches versetzt wird; die von dem gebildeten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit erscheint farblos. Wenn daher Thonerdehydrat oder lösliche Aluminiumsalze in einem humosen Erdgemische enthalten sind, so können sie dem Auftreten löslicher Humusverbindungen entgegenwirken oder dasselbe wenigstens beschränken; ebenso läßt sich annehmen, daß der unlösliche Theil der Humusgemische im Boden das Auftreten löslicher Aluminiumverbindungen verhindern hilft.

Verbindungen des Aluminiums mit Schwefel und den Halogenen.

§. 291. Schwefelaluminium, $Al_2\,S_3$, bildet sich, wenn Thonerde in Schwefelkohlenstoffdampf bis zum Weißglühen erhitzt wird; es ist eine weiße, glasige Masse, die sich mit Wasser und an feuchter Luft in das Hydroxyd und Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus letzterem Verhalten ist es auch erklärlich, daß durch Schwefelammonium aus der Lösung eines Aluminiumsalzes nicht Schwefelaluminium, sondern Aluminiumhydroxyd gefällt wird.

Aluminiumchlorid, Chloraluminium, $Al\,Cl_3$, bildet sich durch directes Zusammentreten der Bestandtheile, und zwar unter Verbrennungserscheinungen, wenn man das Aluminium in fein vertheilter Form in eine Chloratmosphäre bringt. Aus der wässerigen Lösung kann es durch Entfernung des Wassers nicht dargestellt werden, da es sich, wenn die letzten Antheile Wasser durch Erhitzung abgeschieden werden, mit diesem zu Thonerde und sich verflüchtigender Salzsäure umsetzt. Um es aus Thonerde zu erhalten, läßt man auf ein stark glühendes Gemisch derselben mit Kohle (mit Hülfe von Stärkekleister zu Kugeln geformt und dann geglüht) trocknes Chlorgas einwirken; das Chloraluminium verdichtet sich in der Vorlage (theils auch in den kälteren Theilen des Destillationsgefäßes) und wird durch nochmaliges Sublimiren über erhitztes Eisen gereinigt. Im ganz reinen Zustande bildet es eine weiße krystallinische Masse oder farblose hexagonale Tafeln. Es sublimirt leicht, ohne vorher zu schmelzen. An der Luft zersetzt es sich mit dem atmosphärischen Wasserdampfe, raucht daher etwas und riecht nach Salzsäure. Wird das Metall oder das Oxyd in Salzsäure gelöst, so enthält die

Lösung die Verbindung $Al Cl_3 + 6 H_2 O$, welche sich beim Verdunsten als farblose, zerfließliche Krystalle absetzt; beim Erhitzen zersetzen sich die Krystalle in Salzsäure, Thonerde und Wasser. Außer in Wasser ist das Salz auch leicht in Alkohol löslich.

Bei der chemischen Untersuchung von Ackererden, Mergelarten und andern agronomisch oder technisch wichtigen Erdgemischen macht die Behandlung dieser Untersuchungsobjekte mit mäßiger Salzsäure einen Haupttheil der vorbereitenden Operationen aus, welche zum Zwecke der quantitativen Bestimmung der wesentlich in Betracht kommenden Stoffe damit vorgenommen werden; es geht hierbei Thonerde als Chloraluminium in Lösung; wird eine solche Lösung eingedampft und der Rückstand zum Trocknen verdampft, darauf bis zur Entwässerung erhitzt, so geht mit dem Chloraluminium die besprochene Zersetzung in entweichende Salzsäure und zurückbleibende Thonerde vor sich; wird nun der Rückstand wieder mit Salzsäure behandelt, um die abgeschiedene Kieselsäure ungelöst zu lassen, so ist darauf zu achten, daß die Einwirkung der Salzsäure stark genug sei, um die bei der angegebenen Behandlung mehr oder minder schwer löslich gewordene Thonerde wieder vollständig in Lösung zu bringen.

Doppelverbindungen des Chloraluminiums mit Chlorkalium oder Chlornatrium, $Al Cl_3 + KCl$ resp. $Al Cl_3 + Na Cl$, entstehen beim Erwärmen von Aluminiumchlorid mit Chlorkalium resp. Chlornatrium.

Fluor-Aluminium-Natrium, $Al Fl_3 + 3 Na Fl$ ist das auf Gneißlagern des westlichen Grönlands reichlich vorkommende Mineral Kryolith, dessen als einer Fluorverbindung, ferner bei der Soda- und Aluminiumfabrikation bereits gedacht ist; es krystallisirt in weißen oder durchscheinenden geraden Rectangulärsäulen des rhombischen Systems von 2,96 spec. Gewicht; schmilzt noch über der Glühhitze; die Schmelzbarkeit vermindert sich beim Erhitzen unter Luftzutritt, indem Fluorwasserstoffsäure entweicht.

Verbindungen des Aluminiums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

§. 292. Schwefelsaures Aluminium, $(SO_4)_3 Al_2 + 18 H_2 O$, kommt im Thonschiefer, Blauschiefer und manchen Braunkohlenlagern vor, und führt als Mineral den Namen Haarsalz. Zu technischer Verwendung statt des durch seinen Kaligehalt theuren Alauns wird es im Großen künstlich dargestellt durch Erhitzen von Thon und Schwefelsäure. Soll es rein sein, so verschafft man es sich am besten durch Auflösen von Thonerdehydrat in der entsprechenden Menge wässeriger Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung bis zur Krystallisation. Aus der heiß gesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in weichen Nadeln und Blättchen; das natürliche Salz bildet krystallinisch körnige Massen oder parallel faserige Efflorescenzen; es ist luftbeständig, löst sich in 2 Th. Wasser, wenig in Alkohol, schmeckt herbe sauer, bläht sich beim Erhitzen auf, indem es das Krystallwasser verliert. Das entwässerte

Salz ist eine schwammige Masse von 2,74 spec. Gewicht, verliert bei starkem Glühen ohne zu schmelzen die Säure, so daß reine Thonerde zurückbleibt; bei minder hoher Temperatur vollendet sich diese Zersetzung in einem Strom von Wasserstoffgas.

Verschiedene andere basische unlösliche Salze kommen theils in der Natur vor, theils lassen sie sich künstlich darstellen durch Digeriren des neutralen Salzes mit dem Hydroxyd oder indem man die Lösung des neutralen Salzes mit einer ungenügenden Menge Ammoniak versetzt. Unter den Mineralien ist noch zu nennen der Aluminit, $SO_4 (Al O)_2 + 9 H_2 O$.

Unter den in Wasser löslichen Bestandtheilen saurer Humusgemische findet man zuweilen schwefelsaures Aluminium; von solchen Modererden ist mit Bestimmtheit anzunehmen, daß sie auf den Acker gebracht diesen mehr oder minder unfruchtbar machen, da das lösliche Aluminiumsalz durch kohlensaures Calcium nur theilweise zersetzt oder überhaupt durch die im fruchtbaren Boden sich vorfindenden Bedingungen unlöslich gemacht wird. Man hat also alle Ursache, bei der chemischen Untersuchung von Modererden, welche als Düngungs- oder Meliorationsmittel dienen sollen, darauf besonders zu achten, ob schwefelsaures Aluminium oder auch nur die Bedingung seines Entstehens darin enthalten ist.

§. 293. Die Alaune. So nennt man Doppelverbindungen von Schwefelsäure mit Aluminium und Kalium, Natrium oder Ammonium. Der Ausdruck wird aber auch in weiterem Sinne für correspondirende Verbindungen gebraucht, in denen das Aluminium des gewöhnlichen Alauns durch das gleichwerthige Eisen oder Chrom vertreten ist, so daß wir Thonerdealaun von Eisen- und Chromalaun unterscheiden. Im engeren Sinne des Wortes bedeutet das Wort Alaun, zum Unterschied von Natron- und Ammoniakalaun auch Kalialaun genannt, das neutrale schwefelsaure Aluminium-Kalium. Was die Zusammensetzung der Alaune betrifft, so haben sie die allgemeine Formel: $(SO_4)_2 MA + 12 H_2 O$, worin M bedeutet Eisen, Mangan, Aluminium oder Chrom, A aber ein Alkalimetall oder Ammonium.

Der Kalialaun, $(SO_4)_2 Al K + 12 H_2 O$, kommt in der Natur ziemlich häufig vor, besonders als Efflorescenz auf schwefelkieshaltigen thonigen oder feldspathigen Gesteinen, als Produkt brennender Steinkohlenlager und in der Nähe von Vulkanen, also überhaupt unter Umständen, wo die Bedingungen der Bildung von Schwefelsäure neben thonerde- und kalihaltigen Mineralien gegeben sind. Ueberall da, wo sich größere Mengen von Schwefelkies (zweifach Schwefeleisen $Fe S_2$) finden, bildet sich durch Oxydation desselben schwefelsaures Eisenoxydul, welches durch weitere Oxydation in ein basischeres Salz und freie Schwefelsäure sich umsetzt. Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Thonerdehydrat, welchem sie bei ihrer Entstehung begegnet, oder auf Aluminiumverbindungen, auf welche sie unter den obwaltenden Umständen zersetzend einwirkt, entsteht schwefelsaures Aluminium; sind daneben lösliche oder durch Schwefelsäure aufschließbare Kaliumverbindungen vorhanden, so sind die Materialien zur Alaunbildung gegeben; in Bezug

auf die Kaliumverbindungen ist noch daran zu erinnern, daß von dem Feldspath her, aus welchem der Thon gebildet ist, letzterer immer einen gewissen, wenn auch kleinen Theil des Kalis zurückbehält; meistens bieten aber die zur Alaunfabrikation dienenden Erdgemenge bei weitem nicht die nöthige Menge von Kali dar, um den Gehalt ihres Extraktes an schwefelsaurem Aluminium zur Bildung des Alauns zu ergänzen, es ist daher ein entsprechender Zusatz von Kaliumverbindungen nöthig. Zu den natürlich vorkommenden Materialien der Alaunfabrikation, welche die nöthigen Bestandtheile oder schon fertigen Alaun einschließen, gehören manche vulkanische Laven, z. B. diejenigen an der Solfatara bei Neapel. Ein gleichfalls vulkanischen Gegenden angehörendes Material ist der Alaunstein (Alunit), ein krystallinisches basisch schwefelsaures Aluminium-Kalium von der Zusammensetzung SO_4 (Al O) K + SO_4 $(Al\,O)_2$ + 3 H_2 O und auf Gängen und Drusenräumen im Alaunfels vorkommend; der letztere entsteht noch fortwährend in vulkanischen Gegenden durch Zusammenwirken von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft auf trachytisches also feldspathreiches Gestein, so z. B. in der Solfatara bei Neapel und zu Tolfa bei Civita-Vecchia. Durch Rösten wird aus dem basisch schwefelsauren Aluminium dieser Materialien $^2/_3$ der Thonerde ausgeschieden und neutrales Salz gebildet; nachdem die so behandelte Masse unter fortwährender Feuchterhaltung einige Monate in gemauerten Behältern gelegen und sich dabei in einen röthlichen Schlamm verwandelt hat, wird dieser mit heißem Wasser extrahirt und bis zur Krystallisation eingedampft; der von etwas adhärirendem Eisenoxyd aus dem Schlamme röthlich gefärbte sogenannte römische Alaun ist nicht oktaëdrisch wie der gewöhnliche Alaun, sondern vorwaltend würflig krystallisirt und wegen seiner Güte geschätzt. Der meiste Alaun wird aus Alaunerz (Alaunerde) gewonnen; dieses ist der Hauptsache nach ein inniges Gemenge von einem magern Thon mit Braunkohle und äußerst fein vertheiltem Schwefelkies; es gehört zu der Abtheilung der Tertiärformation, welche aus übereinanderliegenden durch ruhigen Absatz aus Wasser entstandenen Schichten von Sandstein, Braunkohlen, plastischem Thon und Alaunerz besteht; schwefelsaures Aluminium bildet sich darin, nachdem es auf Haufen gebracht der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, wobei der oben angedeutete Vorgang stattfindet. Für uns hat dieser Vorgang das Belehrende, daß wir daraus ersehen, wie durch Einwirkung der Luft auf solche Erdgemische, in denen sich lösliche Eisen- und Aluminiumsalze bilden, in ersteren das Eisen zuletzt seinen Löslichkeitszustand verliert, und dadurch für die Vegetation unschädlich wird, zumal wenn darunter kohlensaures Calcium enthalten ist, welches die freie Schwefelsäure bindet, während die Thonerde unter denselben Umständen löslich bleibt. Der Alaunschiefer ist eine schwefelkieshaltige Abänderung des kohligen Thonschiefers; er kommt in geschichteten Lagern von bedeutender Mächtigkeit im Thonschiefer des Uebergangsgebirges vor; um ihn auf Alaungewinnung zu verarbeiten, wird er ebenso wie die festeren und schwefelkiesreichen Alaunerze vor dem Zusammenbringen auf Verwitterungshaufen geröstet.

Eigenschaften des Alauns. Der Alaun krystallisirt im regulären System und zwar gewöhnlich in Oktaëdern, dergleichen man unter den käuflichen Erzeugnissen der Alaunfabriken leicht in schönen und großen Repräsentanten haben kann; die Neigung würflig zu krystallisiren, wie es beim römischen Alaun der Fall ist, scheint durch einen wenn auch geringen Ueberschuß von Alkali bedingt zu sein. Die Krystalle sind farblos, haben muschligen Bruch, das spec. Gewicht 1,724; an trockner Luft verliert der Alaun schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Krystallwasser und verwittert oberflächlich; der Wasserverlust steigert sich beim Erwärmen mit Zunahme der Temperatur dahin, daß bei 61° Zweidrittel des Krystallwassers, bei 120° Fünfsechstel entweichen und bei 200° die vollständige Entwässerung stattfindet; erhitzt man die Krystalle schnell auf 92°, so beobachtet man ein Schmelzen des Salzes in dem Krystallwasser; der durch Erhitzen entwässerte Alaun, Alumen ustum, ist eine trockene, poröse, leicht zerreibliche Masse, welche aus der Luft einen großen Theil des Krystallwassers allmälig wieder aufnimmt. In der Weißglühhitze verliert der Alaun so viel Schwefelsäure, daß der Rückstand ein Gemisch von Thonerde und schwefelsaurem Kalium ist; die freiwerdende Schwefelsäure entweicht theils als Anhydrid, theils zersetzt sie sich in schweflige Säure und Sauerstoff. Durch Glühen eines Gemenges von Alaun und Kohle entsteht ein vermöge seines Gehaltes an fein vertheiltem Schwefelkalium pyrophorisches Produkt. Der Alaun löst sich bei 12,5° in 13,3, bei 21° in 8,2, bei 25° in 4,5, bei 37,5° in 2,2, bei 50° in 2, bei 62,5° in 0,4, bei 85° in 0,1 Wasser; die bei 8° gesättigte Lösung hat das spec. Gewicht 1,045; die wässerige Lösung schmeckt säuerlich-süßlich-herbe und reagirt sauer; in Alkohol ist der Alaun unlöslich, sofern keine freie Säure eintritt, es kann daher aus wässerigen Gemischen, welche die Bestandtheile des Alauns enthalten, ein großer Theil der letzteren durch Vermischen mit Alkohol gefällt und auf diese Weise von andern begleitenden Stoffen getrennt werden.

Der Natronalaun, in der Zusammensetzung und vielen Eigenschaften dem Kalialaun correspondirend, ist minder als dieser zur Krystallisation geneigt und leichter (bei 13° in 2,14 Wasser) löslich.

Der Ammoniakalaun, gleichfalls dem Kalialaun correspondirend, nur an der Stelle des Kaliums NH_4 enthaltend, ist demselben auch in dem Löslichkeitsverhalten ähnlich; hinterläßt starker Glühhitze ausgesetzt reine Thonerde.

§. 294. Phosphorsaures Aluminium. In verschiedenen Gebirgsarten kommen, wenn auch im Allgemeinen nur sparsam, wasserhaltige Verbindungen von Phosphorsäure mit Aluminium vor, welche je nach dem Verhältniß der Hauptbestandtheile oder auch der Gegenwart anderer Substanzen als besondere Mineralien unterschieden und bezeichnet werden. Das neutrale Salz findet sich als Gibbsit von der Zusammensetzung $PO_4\,Al + 4\,H_2\,O$. Von derselben Zusammensetzung ist der gallertartige an der Luft zu einem weißen krümeligen Pulver eintrocknende Niederschlag, welchen man durch Vermischen einer Alaunlösung mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium erhält. Der Niederschlag ist in

Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, sowie in Kali- und Natronlauge löslich, nicht aber in Ammoniak. — Von andern hierher gehörigen Mineralien, deren Constitution zweifelhaft ist, sind zu nennen der fluorhaltige Wawellit, $2 (PO_4 Al) + Al (OH)_3 + 5 H_2 O$, und der durch Kupfer schön blau gefärbte Kalaït oder orientalische Türkis, $PO_4 Al + Al O . OH + 2 H_2 O$.

Die Existenz der genannten und einiger anderer nicht näher bezeichneten Mineralien, welche aus phosphorsaurem Aluminium bestehen, legt uns die Frage nahe: ob nicht auch in mehr oder minder häufigen Fällen die Phosphorsäure, welche wir in Ackererden und andern thonerdereichen Fossilien finden, an Thonerde gebunden sei? Die Frage läßt sich bei der geringen Menge Phosphorsäure — gegenüber der Thonerde und andern concurrirenden Stoffen und bei der Complicirtheit der ganzen chemischen Verhältnisse solcher Gemenge weder aus directen Wahrnehmungen noch durch Folgerung aus den bekannten Eigenschaften der concurrirenden Stoffe beantworten, und ist in Bezug auf das phosphorsaure Aluminium vom agronomischen Standpunkte nur noch wieder an die Umsetzung von kieselsaurem Calcium mit phosphorsaurem Aluminium zu phosphorsaurem Calcium und kieselsaurem Aluminium als einen Vorgang zu erinnern, durch welchen man der löslichen Kieselsäure eine vermittelnde Rolle für die Ueberführung der in jener Form unthätigen Phosphorsäure in einen den Pflanzen assimilirbaren Zustand beimessen zu dürfen geglaubt hat.

§. 295. Kieselsaures Aluminium. Die in der Natur vorkommende Thonerde finden wir weit überwiegend an Kieselsäure gebunden und in dieser Gemeinschaft einen Bestandtheil der verbreitetsten und von jeher an den Veränderungen der festen Erdrinde am meisten betheiligt gewesenen Mineralien ausmachend. Um vorläufig die Bedeutung der Combination beider Stoffe für die organische Schöpfung zu würdigen, bedarf es nur der Hinweisung auf den Feldspath als die vorzüglichste Kaliquelle für die Pflanzen und auf den Thon als dasjenige Thonerdesilicat, welches durch seine physikalischen Eigenschaften einem großen und wichtigen Theile der Pflanzenwelt und also indirect auch der Thierwelt und dem Menschen, die äußern Existenzbedingungen herstellen hilft.

Wir beginnen mit den wasserfreien Thonerdesilicaten; unter diesen sind es diejenigen, welche neben der Thonerde keine Alkalien oder andere basische Oxyde enthalten, der Zahl und Bedeutung nach den Thonerde-Alkali-Silicaten weit nachstehend.

Der Andalusit, in Glimmerschiefern, Gneißen, Graniten und Serpentinen vorkommend, ist seiner Zusammensetzung nach $Si O_5 Al_2$; krystallisirt in geraden rhombischen Säulen; härter als Quarz; spec. Gewicht = 3,0 bis 3,2; unschmelzbar vor dem Löthrohr und von Säuren kaum angreifbar. Dieselbe Zusammensetzung hat der Cyanit oder Disthen, in Glimmerschiefern und verwandten Gebirgsarten vorkommend, in monoklinen Säulen krystallisirend; zeichnet sich durch Zähigkeit, großes spec. Gewicht (3,5 bis 3,67), Glasglanz und milchweiße oder bläuliche Färbung aus; phosphorescirt beim Erwärmen.

Der Feldspath. Im engeren Sinne des Wortes versteht man darunter das Aluminium-Kalium-Silicat, auf dessen Zusammensetzung die Formel $Si_3\ O_8$ Al K anwendbar ist. Zugleich begreift man darunter die Mineralien derselben Krystallform, in welchen bei sonst gleicher Zusammensetzung das Kalium theilweise durch Natrium, auch wohl durch Calcium und Magnesium, ein wenigstens nur geringer Theil des Aluminiums durch Eisen vertreten ist. Nach der allgemeinsten Bedeutung werden nicht nur der in einem andern System krystallisirende, in der Zusammensetzung aber dem Kalifeldspath correspondirende Natronfeldspath, sondern zugleich Silicate von mehr oder minder annähernd ähnlicher Zusammensetzung den feldspathartigen Mineralien beigezählt.

Der Kalifeldspath oder Orthoklas. Er gehört zu den wesentlichen, bei unmittelbarer Betrachtung mehr oder minder für das Auge deutlich hervortretenden Gemengtheilen resp. Grundmassen des Granits, Gneißes, Syenites, der Porphyre, Phonolithe und anderer weit verbreiteter Gebirgsarten, ebenso den aus solchen Gebirgsarten durch Zertrümmerung, Verwitterung und Fortfluthung hervorgegangenen secundären Gebilden der mannigfaltigsten Art, unter welchen uns besonders die durch ihre lockere Anordnung und sonstige Beschaffenheit zur Pflanzencultur geeigneten sandig lehmigen Gemische interessiren. Der Name ist älteren, wahrscheinlich bergmännischen Ursprungs und bezieht sich auf vor andern harten krystallinischen Feldsteinen hervortretende Späthigkeit (Spaltbarkeit). Wer sich einmal nur einigermaßen genau die drei Hauptgemengtheile des gewöhnlichen Granits angesehen hat, wird den darin durch meistens fleischröthliche Färbung und die übrigen äußern Charaktere vor dem Quarz und Glimmer ausgezeichneten Feldspath auch in den kleinen abgerundeten Fragmenten des Sandes der Ackererden, des Lehms u. s. w. wiedererkennen und sich dabei seiner chemischen Zusammensetzung, welche ihn als nachhaltige Quelle von Kali für die Gewächse erscheinen läßt, erinnern. Er krystallisirt in monoklinen Säulen; Zwillingskrystalle kommen häufig vor; er zeigt sich vorzugsweise nach der einen Richtung spaltbar, auch nach den beiden andern Richtungen ist der Grad der Spaltbarkeit verschieden; er ist spröde, der Bruch blättrig, die Form der Bruchstücke rhomboidal; der Härte nach steht er zwischen Quarz und Glas; das spec. Gewicht schwankt zwischen 2,5 und 2,58; in den reinsten Abänderungen ist er farblos, glasglänzend und durchsichtig; gewöhnlich ist er durch geringe Beimengungen von Eisenoxyd gefärbt und entweder nur an den Kanten durchscheinend oder ganz undurchsichtig; die vorherrschende Färbung ist die röthliche mit mannigfaltiger Nüancirung in gelb, grau oder grünlich. In der Hitze starken Gebläsefeuers schmilzt er zu einer Masse, welche nach dem Erkalten als blasiges trübes Glas erscheint. Hat man ihn auf diese Weise oder durch Zusammenschmelzen seiner nach richtigem Verhältniß gemengten Bestandtheile auch nicht künstlich krystallisirt erhalten können, so ist doch ein zufälliges Schmelzprodukt von der Krystallform und den übrigen Eigenschaften des Feldspaths an der Vorwand eines Schachtofens beobachtet worden. Bei dieser Gelegenheit möge auf die in neuerer Zeit wieder aufgenommene

Erörterung der Frage über die physikalisch-chemischen Bedingungen, unter welchen die Bildung des Feldspaths und der ihn im Granit ꝛc. begleitenden Mineralien stattgefunden habe, ob namentlich die Annahme des feurig-flüssigen Ursprungs der betreffenden Gebirgsarten mit dem Verhalten der dieselben zusammensetzenden Mineralien noch ferner vereinbar sei? hingewiesen sein. Von Wasser, wässeriger Säure und Alkalien werden Feldspathstücke nicht merklich afficirt, im feinpulverisirten Zustande aber ist er der chemisch-afficirenden und lösenden Einwirkung dieser Flüssigkeiten, ebenso verschiedener Salzlösungen mehr oder minder stark unterworfen. Das große agronomische und geologische Interesse, welches sich an die genauere Kenntniß dieses Verhaltens knüpft, hat zu zahlreichen Versuchen Veranlassung gegeben; diese haben die Zersetzbarkeit des Feldspaths unter der Einwirkung der Atmosphärilien bestätigt, auch im Einzelnen manchen genaueren Aufschluß über die Betheiligung des kohlensäurehaltigen Wassers, des Kalkes, des kohlensauren Calciums, Gypses, Kochsalzes und anderer Salze an der allmäligen Aufschließung der feldspathigen und sonstigen Silicat-Bodengemengtheile gegeben. Wesentlich gesteigert zeigt sich die Wirkung des Wassers auf den Feldspath bei erhöhter Temperatur: Forchhammer hat schon vor längerer Zeit nachgewiesen, daß beim Digeriren von feinem Feldspathpulver mit Wasser in höherer Temperatur sich um so schneller und stärker die alkalische Reaction von dem freigewordenen Kali zeigt, je mehr die Temperatur über 100° gesteigert wird. Die älteren Versuche von Fuchs bezogen sich auf die schon beim Kali erwähnte Freiwerdung des Kalis aus dem Feldspathe, wenn dieser im pulverisirten Zustande mit Kalk gelinde geglüht und dann der Einwirkung des Wassers ausgesetzt wird. Die technischen Unternehmungen zur Darstellung von Kali aus Feldspath auf solchem oder ähnlichem Wege haben, soweit der Handelsverkehr mit den Staßfurter Abraumsalzen und deren Kalipräparaten reicht, einstweilen ihre praktische Bedeutung verloren, müssen aber im Auge behalten werden; jedenfalls wird in Bezug auf das Kali-Bedürfniß der Culturgewächse der Feldspath als Bodengemengtheil und als Bestandtheil des Mergels oder anderer zur Bodenmelioration dienender Erdgemische dauernde Beachtung finden müssen.

Oryktognostisch unterscheidet man verschiedene Arten von Kalifeldspath je nach dem Grade der Reinheit, dem mehr oder minder deutlichen Hervortreten der Krystallinität und anderer Besonderheiten. Adular oder opalisirenden Feldspath nennt man die als ausgebildet krystallinische Massen oder stumpfeckige Stücke in manchen Graniten, Gneißen, Dioriten, auch auf Erzgängen und im Thonschiefer vorkommende Varietät, welche sich durch helles perlmutterglänzendes Aussehen, Glasglanz und Klarheit, mit Uebergängen in zart grauliche oder anderweitige Färbung auszeichnet. Der glasige Feldspath oder Eisspath, in Phonolithen, Doleriten, Basalten, Trachyten, Laven vorkommend, ist nach seinem glasglänzenden Ansehen benannt. Auf den gemeinen Feldspath hat die oben gegebene allgemeine Charakterisirung Anwendung. Im Gegensatze zu den in einzelnen Krystallen oder wenigstens als deutlich krystallinische

Massen auftretenden Feldspatharten nennt man die derben mehr homogen erscheinenden, meist unrein gefärbten, welche die Grundmasse des Porphyrs und Phonoliths ausmachen, Feldstein oder dichten Feldspath, auch Felsit. Ryakolith heißt ein stark natronhaltiger, glasglänzender, von Säuren stark angreifbarer, etwas leichter schmelzbarer Feldspath, welcher im vulkanischen Gebirge, in Laven und Trachyten vorkommt.

Der Albit oder Natron-Feldspath entspricht in der Zusammensetzung dem Kalifeldspath, nur daß das Kalium hier durch Natrium ersetzt ist, hat also die Formel $Si_3\ O_8\ Al\ Na$. Der Name bezieht sich darauf, daß an ihm, im Gegensatz zum Kalifeldspath, die weiße Färbung vorherrscht. Der Krystallform nach unterscheidet er sich von diesem, da er in triklinen Krystallen vorkommt; Zwillingskrystallisation vorherrschend; die krystallinischen Massen zeigen blättriges oder strahlig-blättriges Gefüge. Das spec. Gewicht ist = 2,614; in der Härte, dem Grade der Schmelzbarkeit und dem auf Zersetzbarkeit bezüglichen chemischen Verhalten verhält er sich dem Kalifeldspath ähnlich. In der Häufigkeit und Reichlichkeit des Vorkommens dem Kalifeldspath im Allgemeinen nachstehend, gehört der Albit doch zu den relativ häufig und verbreitet vorkommenden Silicat-Mineralien: in manchen Graniten und Gneißen ersetzt er den Orthoklas oder kommt neben ihm darin vor; während der Syenit ein Gemenge von Feldspath und Hornblende ist, nennt man die aus Albit und Hornblende bestehende Gebirgsart Diorit; ebenso correspondirt dem Feldspathporphyr ein Dioritporphyr mit einer Grundmasse, welche aus Diorit besteht. Durch Hinzutreten von etwas Kalium zum Albit, welches eine äquivalente Menge Natrium ersetzt, wird der als besondere Mineralspecies unterschiedene Periklin daraus. Ein Mineral mit noch reichlicherer Vertretung des Natriums durch Kalium hat man Kali-Albit genannt.

§. 296. Unter den in der Zusammensetzung dem Feldspath sich mehr oder minder nähernden Thonerde-Silicat-Mineralien sind einige hier noch zu erwähnen, theils als Beispiele der Mannigfaltigkeit der Verhältnisse, nach welchen sich Kieselerde und Thonerde mit Alkalien und alkalischen Erden zu besonderen Verbindungen combiniren, theils wegen des wissenschaftlichen, besonders geognostischen Interesses, welches sie darbieten.

Der Natron-Spodumen oder Oligoklas, in Graniten, Gneißen, Augit-Porphyren und Basalten vorkommend, stimmt in der Krystallform mit dem Albit überein. Seine Zusammensetzung ist $Si_9\ O_{26}\ Al_4\ Na_4$; das Natrium ist theilweise durch Kalium, Calcium und Magnesium vertreten. Der Oligoklas schmilzt viel leichter als Feldspath; spec. Gew. = 2,668; verhält sich gegen chemisch zersetzende Einwirkungen dem Feldspath ähnlich. Triphan oder Lithium-Spodumen hat dieselbe Zusammensetzung und Form, nur ist das Natrium ganz oder theilweise durch Lithium ersetzt. Im Petalit ist ebenfalls Lithium. Leucit, ein in schönen Krystallen des regulären Systems (Trapezoëdern oder Leucitoëdern) auftretendes Mineral, welches älteren Laven, besonders denen des Vesuvs angehört, ist nach der Formel $(Si\ O_3)_2\ Al\ K$ zusammengesetzt; spec. Gewicht = 2,4

bis 2,5; läßt sich als feines Pulver durch Salzsäure vollständig zersetzen. Der Anorthit (Kalkfeldspath) enthält Calcium, $Si_2 O_8 Al_2 Ca_2$; der Labrador ist anzusehen als eine Verbindung von Anorthit mit Albit.

§. 297. Als eine besondere Gruppe der Thonerde-Silicate sind die granatartigen Mineralien zu erwähnen, repräsentirt durch den als Edelstein allgemein bekannten Granat. Die allgemeine Zusammensetzungsformel dieses Minerals ist $Si_3 O_{12} R_2 M_3$, in welcher Formel M entweder Calcium oder Magnesium oder Mangan oder Eisen, R Aluminium oder Eisen bedeuten kann. In der gegenseitigen partiellen oder vollständigen Vertretung der genannten einander correspondirenden Elemente ist unter den Granaten eine große Mannigfaltigkeit repräsentirt; man hat sie hiernach in eine Anzahl Unterabtheilungen gebracht, welche nach ihrer Zusammensetzung bezeichnet werden können, z. B. Kalk-Thonerdegranat oder Kalk-Eisengranat ꝛc. Die Granaten sind in der Löthrohrhitze leicht schmelzbar, ihre Krystallform ist regulär, in der Härte übertreffen sie etwas den Quarz; das spec. Gewicht variirt je nach dem Eisengehalte von 3,4 bis 4,3; nach dem Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande zeigt sich das spec. Gewicht beträchtlich vermindert, z. B. von 3,9 auf 3,05 oder von 3,63 auf 2,95. Durch Einwirkung der Hitze erleidet der Granat zugleich eine chemische Veränderung, welche bei einigen schon durch Rothglühen herbeigeführt wird, bei andern sich erst nach dem Schmelzen zeigt: während der ursprüngliche Granat durch Säuren nur wenig angegriffen wird, zeigt er sich, nachdem die Hitze hinreichend eingewirkt hat, durch Salzsäure vollständig zersetzbar, wobei Kieselgallerte abgeschieden wird. Die durch Hitzeeinwirkung bewirkte Aenderung der Eigenschaften des Granats gehört zu den Argumenten, welche man gegen die Annahme, daß die ihn häufig einschließenden sogenannten Urgebirgsarten (Granit, Gneiß, Syenit, Glimmerschiefer u. s. w.) Produkte feurigflüssiger Vorgänge seien, beigebracht hat. Der Vesuvian oder Idokras hat dieselbe Zusammensetzung wie der Granat, krystallisirt aber in geraden Quadratsäulen des 4gliedrigen Systems; beide können also als dimorphe Abänderungen derselben Verbindung gelten. Er kommt im Serpentin, körnigem Kalke, Dolomit, Gneiß, Glimmerschiefer, Chloritschiefer und auf Erzlagerstätten vor. In der Härte steht er dem Granat bedeutend nach; das spec. Gewicht ist 3,31 bis 3,45; ebenso wie beim Granat vermindert es sich bedeutend durch Schmelzen; auch zeigt sich in Bezug auf das Verhalten gegen Säuren vor und nach dem Schmelzen dieselbe Verschiedenheit wie beim Granat. Von ähnlicher Zusammensetzung ist auch der sowohl vor als nach dem Glühen durch Salzsäure vollständig zersetzbare Gehlenit. Ferner gehören hierher noch der Epidot, Zoisit u. a.

§. 298. Glimmerartige Mineralien. Der zweiaxige oder Kaliglimmer gehört zu den wesentlichen Gemengtheilen des Granits, Gneißes, Glimmerschiefers ꝛc. und ist aus diesen Gebirgsarten ebenso wie Quarz und Feldspath in allverbreitete, secundäre, sandige und lehmige Bildungen, also auch in Ackererden, übergegangen. Der Hauptsache nach besteht er aus Kali, Thonerde und Kieselsäure, enthält aber immer mehr oder weniger bedeutende Mengen Eisen, Natron, Magnesia, auch wohl

Chrom, und daneben nicht selten Fluor und Wasser. Der Procentgehalt an Kali steigt nicht über 10, in der Regel nicht über 8,5. Der Kaliglimmer zeichnet sich durch vorwiegende Spaltbarkeit in der einen Richtung und ein damit im Zusammenhange stehendes blättriges Gefüge, dabei durch Perlmutter- oder selbst metallartigen Glanz auf den Spaltungsflächen, Elasticität und große Biegsamkeit der Blätter und einen geringen Grad von Härte (zwischen Gyps und Kalkspath) aus; das spec. Gewicht ist = 2,8 bis 3,1. Der Glimmer einzelner Fundorte, z. B. in Sibirien, vereinigt in sich Großblättrigkeit, Klarheit und Farblosigkeit in solchem Grade, daß er große, dünne, glasartig durchsichtige Tafeln giebt, welche die Anwendung zu Laternenfenstern, Lampencylindern, die der Zerbrechung durch Stoß und Temperaturwechsel widerstehen, und zu ähnlichen Zwecken gestatten. Der gewöhnliche Glimmer hat meistens nur einen beschränkten Grad von Durchsichtigkeit und Färbung in allen Abstufungen von hell bis dunkel, daneben einen ausgezeichneten metallischen Perl- oder Glasglanz (daher die Bezeichnung Katzensilber oder Katzengold). Der Krystallform nach ist der zweiaxige Glimmer klinorhombisch; die Grundform ist die schief-rhombische und die sechsseitige kurze Säule; das gleiche Verhalten im polarisirten Lichte läßt die Zweiaxigkeit erkennen und wird zu Polarisationsversuchen, u. a. bei mikroskopischen Beobachtungen angewandt. Vor dem Löthrohr wird er, besonders der fluor- und wasserhaltige, unter Verlust seiner Durchsichtigkeit weiß oder grau; der Grad der Schmelzbarkeit zeigt sich nach verschiedenen Varietäten ungleich, er ist aber im Allgemeinen sehr strengflüssig und giebt beim Schmelzen ein trübes Glas oder einen weißen Schmelz. Der Einwirkung starker Säuren, selbst Schwefelsäure und Salzsäure, widersteht er hartnäckig, und ebenso verwitternden Einflüssen, woraus es sich erklärt, daß Glimmerblättchen, denen man an der Oberfläche keine Spur von begonnener Zersetzung ansieht, so häufig in sandig-erdigen Gemengen neben Produkten der vollständigen Verwitterung anderer Silicat-Mineralien angetroffen werden; auch läßt sich hiernach annehmen, daß der Kaligehalt des Glimmers im Boden für die Pflanzen nicht oder nur in geringem Grade zur Verwerthung komme, als Bodengemengtheil hat er vielmehr nur an der Modificirung der physikalischen Eigenschaften des Bodens Antheil.

Hierher gehört auch der bereits unter den Lithionmineralien aufgeführte Lepidolith oder Lithionglimmer, von derselben Krystallform wie der gewöhnliche zweiaxige Glimmer; schmilzt aber leichter als dieser und ist nach dem Schmelzen pulverisirt durch Säuren zersetzbar. Sein Lithiongehalt variirt von 2 bis 5 Procent, der Kaligehalt von 4 bis 8 Proc., Fluor findet sich darin von 2 bis 8 Procent.

Der einaxige oder Magnesia-Glimmer, krystallisirt im hexagonalen System mit rhomboëdrischer Grundform und enthält immer mehr oder weniger Kali oder Eisenoxydul, auch wohl Wasser und Fluor. Er tritt gewöhnlich in dünnen tafelförmigen Massen auf, welche ähnlich dem zweiaxigen Glimmer eine blättrige Anordnung haben, selten in kurzen, säulenförmigen Krystallen, auch bildet er dichte Aggregate mit körniger Gruppirung; die einzelnen Lamellen sind elastisch biegsam; ebenso

gleicht er in dem Härtegrade dem gewöhnlichen Glimmer; das spec. Gewicht ist = 2,78 bis 2,94; meistens zeigt er sich dunkelgrün oder schwärzlichbraun gefärbt; die Spaltungsflächen sind metallähnlich stark glänzend; bei der Betrachtung durchscheinender Blättchen im polarisirten Lichte erweist er sich einaxig, woher seine unterscheidende Bezeichnung entlehnt ist. Der Grad der Schmelzbarkeit variirt nach der Zusammensetzung; im Allgemeinen ist er sehr schwer schmelzbar und giebt ein schmutzig graues oder schwärzliches Glas. Von Salzsäure wird er wenig angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure aber beim Erhitzen damit vollständig zersetzt. In der Häufigkeit des Vorkommens und der Verbreitung steht er dem zweiaxigen Glimmer weit nach; er findet sich besonders in Gesteinen von vulkanischem Charakter, z. B. in den Auswurfsmassen des Vesuvs.

§. 299. Die wasserhaltigen Thonerde-Silicate. Unter den in verschiedenen Gebirgen, namentlich älteren, von wahrscheinlich vulkanischem Ursprung, vorkommenden Silicat-Mineralien faßt man diejenigen, welche sich durch einen an der Zusammensetzung wesentlich theilnehmenden Wassergehalt und dadurch auszeichnen, daß sie vor dem Löthrohre leicht zu einem blasigen Glase schmelzen, auch durch wässerige Säuren unter Abscheidung von Kieselsäure leicht zersetzt werden, in einer besonderen Gruppe zusammen und hat sie Zeolithe genannt. Mulder hat diesem Begriff eine allgemeine Bedeutung, und zwar mit besonderer Beziehung auf die den Boden zusammensetzenden Mineralsubstanzen und ihre den pflanzlichen Ernährungsproceß vermittelnde Rolle beigelegt, aus dem ursprünglich mineralischen Begriffe also einen agronomischen gemacht. Wir sehen hier sowohl von dieser wie der engeren mineralischen Bedeutung des Wortes ab, beschränken uns vielmehr einfach auf Zusammenstellung einiger zeolithischen und sonstigen wasserhaltigen Thonerde-Silicate, welche nicht zur Kategorie der Thone gehören, indem wir aus den eigentlichen Zeolithen nur thonerdehaltige herausnehmen, dafür aber denselben mehrere, von den Mineralogen nicht zu den Zeolithen gezählte wasserhaltige Thonerde-Silicate beigesellen. Wir werden durch diese wasserhaltigen Mineralien, sofern sie sich in Gebirgen von vulkanischem Charakter befinden, und aus der Art ihres Vorkommens darin, welches die Annahme eines spätern durch Wasser vermittelten Ursprungs ausschließt, wiederum an die große Unzulänglichkeit unserer Kenntniß von den bei der Bildung der primären Gebirge obwaltenden Bedingungen erinnert.

Der Analcim, in Blasenräumen von Dolerit, Mandelsteinen, Basalt, Phonolith, Diorit, Laven und auf Magneteisen-Lagerstätten, hat die Formel $Na_2\ Al_2\ Si_4\ O_{12} + 2\ H_2\ O$. Die Grundform der zum regulären System gehörenden Krystalle ist der Würfel. Er ist gewöhnlich von heller Färbung, durchsichtig oder durchscheinend; spec. Gewicht = 2,1 bis 2,2. Der unter denselben Verhältnissen vorkommende Chabasit enthält neben Natrium Calcium und Kalium und 6 Mol. Wasser; er krystallisirt rhomboëdrisch. Der Stilbit ist als ein Kalkfeldspath mit 6 Molekülen Wasser anzusehen; er krystallisirt in wasserklaren, geraden, rectangulären Säulen; spec. Gewicht = 2,16; wird von Salzsäure

schwieriger zersetzt als Analcim und Chabasit. Aehnlich ist der Epistilbit. Calcium und Kalium enthält der Harmatom oder Kreuzstein; ist in diesem das Calcium durch Baryum ersetzt, so heißt er Barytharmatom.

Der nicht zu den Zeolithen zählende Chlorit ist schon darum bemerkenswerth, weil er in schiefriger Anordnung die Hauptmasse einer ganze Länderstrecken, z. B. in der Schweiz, Tyrol, Steiermark, Schweden, umfassenden eigenthümlichen Gebirgsart, des Chloritschiefers ausmacht. Er ist der Hauptsache nach ein Magnesium-Aluminium-Silicat, in dem mehr oder weniger Magnesium durch Eisen vertreten ist. Die Kernform der Krystalle ist die sechsseitige Säule des hexagonalen Systems; man findet selten ausgebildete Krystalle, gewöhnlich nur dünne cylindrisch oder fächerförmig gruppirte Tafeln, häufig sind es auch nur dichte Aggregate von feinen Partikelchen krystallinischer Struktur. Der Chlorit zeichnet sich durch sehr geringen Härtegrad, den Talk kaum übertreffend, aus; spec. Gewicht = 2,65 bis 2,85; die Spaltungsflächen zeigen perlmutterartigen Glasglanz; die Farbe ist dunkel grünlich in mehreren Schattirungen; dünne Lamellen sind durchsichtig oder wenigstens durchscheinend. Vor dem Löthrohre blättert sich der Chlorit auf, wird dabei weiß oder dunkelgrau und schmilzt nur an der Kante etwas; von Salzsäure wird er unvollständig, von concentrirter Schwefelsäure aber in der Wärme vollständig zersetzt.

§. 300. Der Thon. Dieser Name bezeichnet theils das ganz reine kieselsaure Aluminium, theils einen Collectivbegriff, alle Mineralien von ähnlicher Zusammensetzung und Beschaffenheit und die mannigfachen an solchen Verbindungen reichen Gemische umfassend. Die Eigenschaften der Verbindung, welche wir im engeren Sinne des Wortes Thon nennen, sind derartig, daß wir bei dem Versuche, ihn aus den in der Natur vorkommenden Gemischen, z. B. aus Lehm, Letten, Ackererden, Töpferthon u. dgl. abzuscheiden, zweifelhaft bleiben müssen, ob nicht die möglichst gereinigte Substanz durch die zu ihrer Abscheidung vorgenommenen chemischen Proceduren eine chemische Veränderung erlitten habe oder ob die angewandten mechanischen Trennungsmittel ausreichend gewesen seien, die Trennung von den begleitenden andern Körpern vollständig zu bewirken. Das mechanische Mittel, durch welches wir die Abtrennung des Thons zu bewirken versuchen, ist die Operation des Schlämmens; dieselbe besteht darin, daß wir das betreffende Erdgemisch in Wasser anrühren, um eine Suspendirung der durch äußerst feine mechanische Zertheilung ausgezeichneten Thonpartikelchen zu bewirken und das dieselben noch suspendirt enthaltende Wasser von den sandartigen Gemengtheilen, welche sich nach Maßgabe ihrer Größe und des specifischen Gewichts schneller abgesondert hatten oder weniger aufgerührt waren, abfließen lassen, worauf dann bei längerem Stehen sich auch der Thon allmälig aus dem Wasser niedersenkt. Aber wenn diese Operation auch noch so sorgfältig ausgeführt und auf dieselbe Masse wiederholt in Anwendung gebracht war, so erweist sich das Schlämmprodukt immer noch als eine nicht reine Substanz, sondern als ein Gemenge verschiedener Körper und von verschiedener

Zusammensetzung je nach der Beschaffenheit des Rohmaterials: enthielt letzteres Eisenoxyd oder Eisenhydroxyd, so giebt schon die rothe, resp. gelbe oder gelbbraune Färbung des abgeschiedenen Thons zu erkennen, daß jene Körper beigemengt sind; aus Ackererden erhalten wir stets ein Schlämmprodukt, welches durch seine schwärzliche oder mindestens schmutzig graue Färbung die Beimischung humoser Stoffe verräth; durch mikroskopische Betrachtung belehren wir uns noch genauer von der Ungleichmäßigkeit, denn wir sehen in dem Objekt neben den amorphen Partikelchen äußerster Feinheit, welche der Menge nach prävaliren, feine Blättchen oder Splitter einer farblosen, durchsichtigen, als Kieselerde zu schätzenden Substanz, daneben Fragmente gefärbter oder organisch gestalteter Körper u. s. w. und bei genauerer Betrachtung lassen sich selbst an den feinkörnigen amorphen Partikelchen noch gewisse Verschiedenheiten erkennen; ebenso belehrt uns auch die chemische Untersuchung des Schlämmproduktes, daß es keine einzelne bestimmte Verbindung sein könne, da die Zusammensetzung desselben je nach den Rohmaterialien, aus denen es erhalten wurde, sich verschieden erweist. Ebenso muß die combinirte Anwendung chemischer oder mechanischer Mittel zur Abscheidung einer reinen Thonverbindung aus thonigen Erdgemischen unzulänglich erscheinen, wenn sie auch dem Ziele weit näher führt: durch alternirende Einwirkung von wässerigen Säuren und Alkalien können wir einem Thongemische kohlensaures Calcium, Aluminiumhydroxyd, Eisenhydroxyd, selbst wasserfreie Thonerde und wasserfreies Eisenoxyd, ferner amorphe Kieselsäure, humose Substanzen und etwaige durch Säuren leicht zersetzbare Silicate entziehen und das so behandelte Gemisch zuletzt der Schlämmoperation unterwerfen; es bleibt aber dabei immer noch die Frage unerledigt, ob nicht durch jene Lösungsmittel der Thon selbst in seiner Zusammensetzung verändert sei und ob er nicht von andern Silicaten oder sonstigen Verbindungen begleitet war, welche der chemischen Einwirkung widerstanden und in ihrem beim Schlämmen zur Geltung kommenden mechanischen Verhalten sich ihnen ähnlich verhielten. Alle diese Bedenken konnten nur dadurch gelöst werden, daß man zurückging auf die Bedingungen der Entstehung des Thones aus reinen und gut charakterisirten Mineralsubstanzen, und die Untersuchung zunächst richtete auf den am Orte seiner Entstehung gebliebenen und vor der Vermengung mit andern Körpern geschützt gewesenen Thon. Solchen auf primärer Lagerstätte sich findenden und als rein anzusehenden Thon repräsentirt nur der als Material zur Porzellanfabrikation dienende K a o l i n. Aus der Art seines Vorkommens läßt sich an vielen Fundorten desselben mit Sicherheit entnehmen, daß er aus Feldspath oder diesem in der Zusammensetzung nahe stehenden Mineralien gebildet sei. Die überzeugendste Bestätigung dieser Annahme giebt uns das nicht seltene Vorkommen von Feldspathkrystallen mitten in granitischem Gestein, welche ohne stattgefundene Aenderung der äußern Umrisse des Krystalls in eine dem Kaolin chemisch und mechanisch gleichende Thonmasse verwandelt sind. Auch lassen sich häufig Uebergänge von noch unveränderten innern Partien einer Feldspathmasse nach den äußerlich oder an benachbarten Stellen liegenden Produkten vollständiger Kaolini-

sirung beobachten. Allerdings können die Kaoline verschiedener Fundorte schon darum nicht genau mit einander übereinstimmen, weil die Feldspathe mannigfaltige Modificationen in der Zusammensetzung zeigen, auch Rückstände aus den löslichen Produkten der Zersetzung des Feldspaths dem Kaolin beigemengt geblieben sein können, oder die den Feldspath in inniger Mengung begleitenden Mineralsubstanzen sich beimischten, oder endlich secundäre Einwirkungen von außen stattfanden. Es bedurfte daher einer ausgedehnten Vergleichung der den Fundbedingungen nach und aus andern triftigen Gründen für rein zu haltenden Kaolinsubstanz mit den aus andern natürlichen Kaolingneißen oder andern Thonarten durch Reinigungsproceduren abgeschiedenen Produkten, um zu ermitteln, ob eine wirkliche Uebereinstimmung in der Zusammensetzung des wirklichen Thonantheils in verschiedenen natürlichen Thonen stattfinde, und um, wenn diese Uebereinstimmung nachzuweisen war, eine allgemein zutreffende Formel für den Thon aufstellen zu können. Das Ergebniß dieser von Berthier, Forchhammer und andern Chemikern ausgeführten Untersuchungen ist, daß eine nach bestimmtem Verhältniß zusammengesetzte Thonverbindung als wesentlicher Gemengtheil des Kaolins sowohl wie der meisten anderen Thone anzunehmen sei, und daß die Zusammensetzung derselben durch die Formel $Si\,O_5\,Al_2 + 2\,H_2\,O$ am zutreffendsten ausgedrückt werde. Vergleichen wir die Formel des Thons mit derjenigen des Feldspaths und nehmen wir an, daß bei der Umbildung des Feldspaths in Thon der ganze Thonerdegehalt zurückbleibt, also zur Bildung des Thons verwandt wird, so geschieht letztere durch Austritt des Kalis in Verbindung mit einem Theil der Kieselsäure. Bei den Einwirkungen, welche die Erdoberfläche durch Wasser erfahren hat, mußte der in ursprünglich feldspathhaltigem Gestein gebildete Thon aus der Gebirgsmasse oder deren Trümmern aufgewühlt und fortgeführt werden; aus dem zur Ruhe gekommenen Wasser senkte er sich mehr oder minder gemengt mit andern feinvertheilten Mineralsubstanzen, die in dem Wasser suspendirt waren, nieder, und auf diese Weise sind die mannigfaltigen secundären Thonablagerungen entstanden, welche diesem Ursprunge nach von dem Kaolin oder dem Thon auf primären Lagerstätten unterschieden werden und von denen begreiflich ist, daß sie ihrer Zusammensetzung nach die mannigfaltigsten Abstufungen in dem Procentgehalte an reinem Thon repräsentiren.

Zur näheren Orientirung über den Procentgehalt verschiedener Kaoline und einiger Thone von secundären Lagerstätten an wesentlichen und zufälligen Bestandtheilen diene die nachstehende, aus der 4. Auflage von Gmelins Handbuch der Chemie Bd. 2 p. 393 entlehnte Zusammenstellung der von Forchhammer, Berthier und Brase erzielten analytischen Resultate. Die Aufschließung behufs der Analyse war theils durch Erhitzen des bei 100° getrockneten Thons mit Schwefelsäure, theils durch abwechselndes Behandeln mit kochender Kalilauge und Salzsäure bewerkstelligt; der bei solcher Behandlung ungelöst verbliebene Rückstand, meistens aus Sand, Quarz und Feldspath bestehend, ist in der Tabelle mit „Unlösliches", die dem Thon fremdartigen Stoffe, welche in die

Auflösung gingen, sind mit „Lösliches" bezeichnet; der reine Thon ist auf 100 berechnet, so daß z. B. die in der ersten Zahlenrubrik unter a aufgeführte Summe 171,54 bedeutet: es seien in dieser Menge Untersuchungsmaterial 100 Theile reiner Thon gefunden; das Uebrige außer dem reinen Thon ist als aus 47,87 Unlöslichem und 23,67 Löslichem bestehend angegeben. a bis g sind von Forchhammer, h bis l von Berthier und m bis n von Brase analysirt. Nach der Tabelle folgen noch nähere Angaben über die betreffenden Thone.

	a	b	c	d	e	f	g
Thonerde	37,71	39,60	38,34	39,13	38,24	35,81	37,39
Kieselsäure	48,17	46,68	48,71	46,62	47,26	50,99	49,30
Wasser	14,12	13,72	12,95	14,25	14,50	13,20	13,31
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Lösliches	23,67	3,24	4,10	4,27	2,25	13,75	1,31
Unlösliches	47,87	5,39	68,29	4,19	2,48	205,17	93,60
	171,54	108,63	172,39	108,46	104,73	318,92	194,91

	h	i	k	l	m	n
Thonerde	40,87	37,88	41,25	40,13	41,14	42,23
Kieselsäure	44,42	47,66	46,25	47,52	45,62	43,90
Wasser	14,71	14,46	12,50	12,35	13,24	13,87
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Lösliches	2,94	0,82	—	1,27	1,99	1,61
Unlösliches	19,61	—	25,00	4,33	10,80	9,66
	122,55	100,82	125,00	105,60	112,79	111,27

a. Porzellanthon von Sedlitz (bei Meißen). Löslich ist kohlensaures Calcium und eine unbestimmte Materie mit Spuren von Kali und Natron; unlöslich ist Quarzsand.

b. Porzellanthon von Aue bei Schneeberg. Löslich ist kohlensaures Calcium mit einer Spur Natron.

c. Porzellanthon von Morl bei Halle. Löslich ist Kali, kohlensaures Calcium, Magnesia, Manganoxyd und Eisenoxyd.

d. Porzellanthon von Bornholm. Löslich ist Kali, kohlensaures Calcium, Magnesia, Manganoxyd und Eisenoxyd.

e. Erdiger Lenzinit von Kall (in der Eifel). Löslich ist Mangan- und Eisenoxyd mit Spuren von Kali und kohlensaurem Calcium.

f. Geschlämmter Thon von Großalmerode. Löslich ist Kali, Manganoxyd, Eisenoxyd und Spuren von kohlensaurem Calcium.

g. Porzellanthon von Limoges. Löslich ist Natron, Magnesia und Manganoxyd.

h. Derselbe. Löslich ist Magnesia; unlöslich ist ein kali- und magnesiahaltiger Feldspath.

i. Weißer Thon von Siegen. Löslich ist Magnesia.

k. Geschlämmter Porzellanthon von Tarascon. Unlöslich ist Quarz und wahrscheinlich Natron-Spodumen.

l. Geschlämmter Porzellanthon von Pamiers. Löslich ist Kalk und Magnesia; unlöslich ist Quarz und Natron-Spodumen.

m und n. Bester Porzellanthon von Breage und St. Stephens in Cornwallis. Löslich ist Magnesia; unlöslich ist Quarz und Talk.

§. 301. Die Thonbildung durch Verwitterung des Feldspaths. Nicht nur mit besonderer Rücksicht auf den Thon und das Kali der Ackererden, sofern der Ursprung derselben, wenigstens im Großen und Ganzen, auf verwitterten Feldspath zurückzuführen ist, sondern zugleich als instructivstes Beispiel der in agronomischer Beziehung allgemein wichtigen chemischen Zersetzungen überhaupt, wodurch aus festen Gesteinen erdige Gemenge werden, nehmen wir Veranlassung, jenen Vorgängen nähere Aufmerksamkeit zu widmen. Was zunächst den Begriff der Verwitterung im Allgemeinen betrifft, so bezieht er sich keineswegs ausschließlich auf das Zerfallen der Gesteine durch chemische Umwandlung und auf die durch den Namen angedeutete Einwirkung der Atmosphärilien, es können vielmehr auch rein mechanische Ursachen, besonders Wechsel in der Temperatur und im Feuchtigkeitszustande oder das Zusammenwirken beider, die Cohäsion von Gebirgsarten und Gesteinen aufheben; wir erinnern uns in letzterer Beziehung an die steinigen Mergel, deren Zerfallen an der Luft als eine Wirkung der ungleichen Ausdehnung des Thons und kohlensauren Calciums beim wechselnden Naß- und Trockenwerden angesehen werden kann; Temperaturwechsel wirkt bei gemischten Gebirgsarten durch den ungleichen Ausdehnungscoëfficienten der Gemengtheile; das Gefrieren des in Spalten und Poren eingedrungenen Wassers macht sich auch bei homogenen Mineralsubstanzen als ein in unsern Klimaten jeden Winter sich wiederholendes mächtiges Verwitterungsagens geltend. Die chemische Verwitterung beobachten wir vielfach als verursacht durch den atmosphärischen Sauerstoff und andere Ursachen, deren Träger die Erdatmosphäre ist, aber auch nicht selten unter Umständen, wo die Wirkung der Atmosphärilien ausgeschlossen ist oder wenigstens aus ihr kein ausreichender Erklärungsgrund für die Vorgänge entnommen werden kann. Als Beispiel von durch Oxydation veranlaßten Verwitterungen darf auf diejenigen hingewiesen werden, bei denen der sehr verbreitet vorkommende Schwefelkies und Eisenoxydulverbindungen betheiligt sind. Den universellsten Antheil an allen Verwitterungsvorgängen hat unstreitig das Wasser, und zwar nicht nur mechanisch und als Träger des aggressiv agirenden Sauerstoffs, der Kohlensäure oder anderer gelöster Stoffe, sondern zugleich durch seine eigene Affinitätswirkung, letztere noch mehr gesteigert nach Maßgabe der Massenwirkung. Das chemische Gleichgewicht zusammengesetzter Körper wird immer mehr oder weniger bedroht, wenn sie anderen Bedingungen als denen, welche bei ihrer Entstehung wirksam waren, unterworfen werden; schon dadurch, daß ein Stoff bei höherer Temperatur gebildet ist, kann er bei gewöhnlicher Temperatur sich in einem Spannungszustande befinden, welcher nur noch eines weiteren geeigneten Anstoßes von außen bedarf, damit das Gleichgewicht aufgehoben werde und die Bestandtheile der Verbindung sich zu neuen, den obwaltenden Bedingungen entsprechenden Combinationen anordnen. Ob und in wie weit diese Betrachtung auf den Feldspath anwendbar sei,

kann hier nicht weiter erörtert werden, da über die Frage, ob der Feldspath feurigflüssigen oder neptunischen Ursprungs sei, die widerstreitendsten Ansichten herrschen. Die beim Zermahlen größerer Massen Feldspath unter Wasser beobachtete Wärmeentwickelung findet vielleicht ihren Erklärungsgrund in der mit der schnell gesteigerten Vergrößerung der Oberfläche sofort beginnenden kräftigeren chemischen Einwirkung des Wassers. Ueber die besonderen Bedingungen, welche noch hinzukommen müssen, um die Zersetzung von der Oberfläche oder andern Angriffspunkten aus fortzuleiten, bis der ganze Feldspath in Thon und kieselsaures Kalium umgewandelt ist, lassen sich nur Vermuthungen aussprechen; aus allen über die Kaolinbildung in der Natur gemachten Beobachtungen und aus den auf das chemische Verhalten des Feldspaths bezüglichen Experimenten hat eine befriedigende Auffassung des ganzen Vorganges bis jetzt nicht gewonnen werden können. So viel steht aber fest, daß die Mitwirkung der Kohlensäure dabei wesentlich ist und daß ferner die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Feldspathe ihre Geneigtheit zur Verwitterung mehr oder weniger bedingt.

§ 302. Eigenschaften des Thons. Da die natürlichen Thone niemals die ganz reine Verbindung, sondern Gemenge derselben in mannigfaltigst wechselndem Verhältniß mit amorpher Kieselsäure, feinen Quarz-, Glimmer-, Feldspath- und andern Mineral-Fragmenten, Eisenoxyd, Eisenhydroxyd, Manganhydroxyd, Salzen von Calcium, Magnesium, Eisen u. a., organischen Stoffen ꝛc. sind, so zeigen sie sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften vielfach modificirt. Das mechanische Verhalten kann auch durch vorausgegangene, die Art der Aggregation betreffende Bedingungen der Entstehung, resp. der spätern Einwirkungen abgeändert sein, wie es z. B. bei allem Thon von secundärer Lagerstätte, gegenüber dem Kaolin, mehr oder weniger der Fall ist.

Sofern keine begleitenden färbenden Beimengungen zugegen sind, ist der Thon rein weiß, auch in dünnen Schichten undurchsichtig. Krystallinität ist weder an größeren Massen, noch an den kleinsten Theilchen wahrzunehmen. Unter dem Mikroskope unterscheidet man bei jeder Thonsorte besondere Aggregationsverhältnisse, welche sich nicht nur auf den Unterschied der eigentlichen Thonsubstanz gegen die accidentiellen Gemengtheile, sondern auch auf jene selbst beziehen. Man findet neben durchaus amorphen äußerst kleinen Partikelchen in den verschiedenen Porzellanerden Quarzsplitterchen, amorphe Kieselerde und oft Gebilde von eigenthümlicher Form. Bei den Thonen von secundären Lagerstätten sieht man die amorphen Partikelchen von unmeßbar kleinen Dimensionen oder durch Wasser leicht zertheilbare Aggregate solcher Theilchen um so mehr vorherrschen, je mehr der Thon in Masse diejenigen äußern Eigenschaften an sich trägt, um deretwillen man ihn als fett bezeichnet; diese Eigenschaften sind also nicht ohne Weiteres ein Ausdruck für den Procentgehalt an reiner Thonsubstanz, sondern von der mechanischen Beschaffenheit der letzteren wesentlich mit bedingt; daher erklärt es sich, daß die gehaltvollsten Kaoline im Allgemeinen magerer erscheinen als die Bolusarten, der Pfeifenthon, manche Letten und sonstige plastische Thone.

Legt man ein Stück festen durch Austrocknung aus dem durchnäßten Zustande erhärteten Thon in Wasser, so verliert er seinen Zusammenhang, indem er Wasser aufsaugt, welches sich in die durch Adhäsion an einander liegenden Theile einschiebend diese aus einander drängt; zuerst zerfällt er in unregelmäßige Brocken oder splitterige Stücke von verschiedener Größe; diese zerfließen nach und nach durch immer weiter gehendes Zerfallen zu einem homogenen Brei; bei den meisten Thonarten geschieht das vollständige Zerfallen erst in längerer Zeit, weshalb die aus der größeren und gleichförmigen Zertheilung sich herleitenden Eigenschaften solcher Thongemische durch längeres Liegen unter Wasser gesteigert werden. Rührt man den Thonbrei in überschüssigem Wasser auf oder schüttelt man ihn damit, so verhalten sich die aus einander gelockerten Theile wie alle andern feinvertheilten Substanzen, sie suspendiren sich im Wasser bis auf eine Parthie schmierig zäher Klümpchen, welche sich so verhalten, als seien sie Aggregate von aneinander geklebten und auch an festen Oberflächen stärker adhärirenden Massentheilchen; durch stärkeres Schütteln mit Wasser, noch besser durch Zerrühren unter Wasser mittelst eines Stabes oder Pistills, läßt sich ihre vollständige Zertheilung bewirken. Durchfeuchtet man Thon mit etwa nur der Hälfte der Wassermenge, welche er in seinen Zwischenräumen aufzunehmen im Stande ist oder die zu seiner vollständigen Durchnässung gehört, so zeigt er nicht die zäh-schmierige Beschaffenheit des nassen Thonbreis, um so mehr aber tritt das für die technische Verarbeitung von Thongemischen wichtige Verhalten hervor, welches wir Plasticität nennen; vermöge dieser Eigenschaft lassen sich getrennte Stücke feuchten Thons durch Aneinanderdrücken vereinigen, so daß an den getrennt gewesenen Flächen dieselbe Cohäsion wie in der übrigen Masse wirksam ist, die Verschiebbarkeit der Theile und der Zusammenhang, welchen sie dabei in jeder neuen Anordnung behaupten, gestattet es, daß er sich dehnen, formen, drehen, überhaupt in mannigfaltigster Weise zu plastischen Gegenständen verarbeiten läßt. Bei dem Suspendiren von Thon in Wasser macht sich ohne Weiteres die Verschiedenheit in der Größe der Theilchen dahin bemerklich, daß die noch nicht aus einander gegangenen Aggregrate und die Körnchen oder Blättchen von mehr als minimaler Größe sich alsbald wieder senken, während die feinsten Partikel lange Zeit suspendirt bleiben und dem Wasser ein milchiges Ansehen geben, wenn nämlich dasselbe keine sedimentirend wirkenden Salze oder sonstigen Stoffe gelöst enthält; der aus destillirtem, aus Regen- oder Flußwasser sedimentirte Thon lagert sich so fest zusammen, daß er sich schwer wieder aufrühren läßt, verhält sich also in dieser Beziehung anders als wenn trockner Thon ruhig stehend unter Wasser aus einander geweicht war; bringt man in Wasser aufgerührten Thon auf ein Filter, so geht zuerst eine trübe Flüssigkeit durch das Filter, indem dessen Poren die feinsten Thonpartikelchen durchlassen, alsbald werden sie aber von diesen verstopft und die Filtration hört auf; schüttelt man dagegen den trocknen Thon in groben Brocken auf das zuvor benetzte Filter und übergießt ihn vorsichtig mit Wasser, so daß

kein Aufrühren erfolgt, so läuft das Wasser klar ab und es ist sogar ein einige Zeit fortgesetztes Auswaschen möglich; dasselbe läßt sich noch besser durch Anwendung der beim Kalk bereits erwähnten Sedimentirmittel erwirken: setzt man ein solches, also z. B. Kalkwasser, Alaunlösung oder Hausenblasenabkochung, zu dem Wasser, worin der Thon aufgerührt ist, so beobachtet man nach dem Umschütteln des Gemisches eine sofortige flockige Anordnung der suspendirten Stoffe, sie senken sich schnell nieder und die Flüssigkeit darüber erscheint vollkommen klar, das Sediment bleibt relativ voluminös, läßt sich leicht wieder aufrühren; und auf ein Filter gebracht zeigt ein solches Gemisch Neigung, klar und rasch zu filtriren, beim Auswaschen auf dem Filter aber verschwindet die Wirksamkeit des Sedimentirmittels, sobald dasselbe durch reines Wasser verdrängt ist, so daß nachher der Filterinhalt ein Verhalten annimmt, als wäre der Thon mit reinem Wasser angerührt aufs Filter gebracht worden. Die Eigenschaft des aus reinem Wasser sedimentirten Thons, kein Wasser durchzulassen, zeigt sich auch bei thonigen Gemischen, wenn sie im feuchten Zustande zusammengedrückt sind; durch dieses agronomisch und für die Quellenbildung wichtige Verhalten wird der von senkrechten oder schräg verlaufenden Sandstreifen nicht durchzogene thonige, lettige und lehmige Bodenuntergrund undurchlassend, er kann benutzt werden, um allenthalben, wo es nöthig erscheint, künstliche, das Durchsickern von Wasser abhaltende Lagen oder Schichten herzustellen; dazu bedarf es keineswegs fetter Thongemische; gleichwie die Plasticität durch vermehrten Zusatz sandiger Gemengtheile nur vermindert und nicht aufgehoben wird, so lange der Procentgehalt an eigentlichem Thon noch oberhalb eines gewissen Minimums bleibt, so können Gemische von nicht mehr als etwa 10 Procent und selbst noch weniger Thongehalt völlig undurchlassend sein, es kommt nur darauf an, daß durch die vorausgegangenen Einwirkungen die Lockerheit möglichst verändert war, wie es z. B. bei feuchtem Lehm durch Zusammenstampfen bewirkt wird.

Die Menge von Wasser, welche der Thon schwammartig aufnehmen kann, oder seine sogenannte wasserhaltende Kraft läßt sich nicht durch eine bestimmte Zahl ausdrücken, weil sowohl der natürliche, wie der von mitwirkenden Umständen abhängige Auflockerungsgrad verschieden ist, auch ist sie nicht einfach aus der Porosität herzuleiten, welche der Thon im trockenen Zustande zeigt, da das Volumen bei der Durchfeuchtung sich vergrößert. Bestimmt man die wasserhaltende Kraft dadurch, daß man Stücke trocknen Thons auf einen Trichter bringt, mit Wasser übergießt, bis sie ganz durchnäßt sind, und nach dem Abtropfen des überschüssigen Wassers die Gewichtszunahme ermittelt, so findet man auf 100 Gewichtstheile trocknen Thons durchschnittlich 50 bis 75 Theile aufgenommenen Wassers; schüttet man aber den im trocknen Zustande zu einem feinen Pulver zerriebenen Thon unter möglichster Vermeidung des Zusammenrüttelns auf den Trichter und durchnäßt ihn dann durch allmälig applicirtes staubartig zertheiltes Wasser, so kann die Menge des aufgenommenen Wassers sich gegen die nach dem ersten Verfahren beobachtete, um

10 bis 20 Procent steigern*); umgekehrt giebt der in dieser oder der zuvor beschriebenen Weise durchnäßte Thon einen Theil des Wassers ab, wenn er geknetet oder zusammengerüttelt wird, die wasserhaltende Kraft stellt sich alsdann gleich derjenigen, welche sich aus dem Wassergehalte des sedimentirten Thons berechnet. Aus der Vergleichung der wasserhaltenden Kraft des Thones mit derjenigen anderer Bodengemengtheile ergiebt sich, daß er darin den gewöhnlichen und selbst den feinkörnigen Sand um das Doppelte bis Dreifache übertrifft und daß daher unter sonst gleichen Umständen die wasserhaltende Kraft eines Bodengemisches mit zunehmendem Thongehalte sich vergrößert; unter den übrigen Bodengemengtheilen nimmt er aber hierin keineswegs die erste Stelle ein, wird vielmehr von den humusartigen Stoffen und selbst von einzelnen unorganischen Körpern übertroffen; seine hohe Bedeutung in agronomischer Beziehung liegt überwiegend nach anderen Seiten, wie ja einfach schon daraus hervorgeht, daß er durch andere Stoffe von gleicher oder selbst größerer wasserhaltender Kraft nicht ersetzt werden kann.

Trocknet nasser Thonbrei an der Luft, so vermindert sich sein Volumen in sehr bemerklichem Grade; dieses sogenannte Schwinden des Thons, welches bei den fettesten Thonarten bis auf $^1/_5$ des Volumens steigt, und da, wo die gleichmäßige Zusammenziehung etwa durch seitliche Adhäsion verhindert ist, sich durch Rissigwerden zu erkennen giebt, läßt sich daraus erklären, daß die durch das Wasser aus einander gedrängt gewesenen Theile sich einander wieder in dem Maße nähern, wie das Wasser abdunstet. Setzt sich die Austrocknung über den Zustand hinaus fort, wo der Thon den größten Plasticitätsgrad zeigt, so vermindert sich dieser zunehmend und an seine Stelle tritt ein gewisser Grad von Mürbigkeit, so daß die beinahe ausgetrocknete Thonmasse leicht zerreißt, wenn man sie auszurecken versucht, oder beim Biegen bricht, unter einseitigem Druck berstet und getrennte Stücke eines starken Druckes bedürfen, um vereinigt zu werden; mit der durch Austrocknung verminderten Zähigkeit nimmt die Festigkeit zu; trockner Thon läßt sich pulverisiren, dem Zerschneiden oder Spalten setzt er einen sehr gesteigerten Widerstand entgegen; die Festigkeit ist um so größer, je mehr die freiwillige Annäherung der Theile beim Trocknen durch einen auf den noch plastischen Thon wirkenden äußerlichen Druck unterstützt worden war; waren umgekehrt die vorausgegangenen Bedingungen, unter denen der Thon sich befand, derartig, daß die durchfeuchtete Masse einen aufgelockerten Zustand annahm, und auch während des Austrocknens keine die Theile einander nähernde Einwirkung erfuhr, so zeigt der Thon nach dem Trocknen eine relativ mürbe Beschaffenheit. Es darf hierbei auf die Vorsichtsmaßregeln hingewiesen werden, welche bei der mechanischen Cultur des Thonbodens anzuwenden sind: bei der Frühjahrsbestellung wird man die durch den Frost bewirkte Auflockerung auszubeuten suchen; dieselbe

---

*) 100 Gewichtstheile trockner Bolus in Stücken mit Wasser übergossen nahmen von diesem 49,8 auf, als Pulver aber 65,3; wurden die Stücken mit Kalkwasser übergossen, so betrug die aufgenommene Wassermenge 66,7.

ist am größten, wenn der Boden den Winter über in rauher Furche gelegen hatte; folgt im Frühjahre nach dem Aufthauen trocknes Wetter, so ist das günstige Resultat zu erwarten; man darf aber weder unter diesen Umständen, noch wenn nachfolgende Regengüsse die Erfolge des Frostes zum Theil wieder aufgehoben haben, den Boden früher bearbeiten, als nachdem er soweit abgetrocknet ist, um die Plasticität verloren zu haben; eine zu frühzeitige Bearbeitung, abgesehen davon, daß sie durch die Zähigkeit des nassen Thons und sein starkes Adhäriren an den Ackerwerkzeugen erschwert ist, kann nur dazu dienen, die Wirkung der Bedingungen, welche die Lockerung disponirt hatten, wieder aufzuheben und die Pflugstreifen durch Druck in einen zusammengekneteten Zustand zu versetzen, wodurch sie beim nachherigen Austrocknen zu harten Schollen sich verdichten.

Die Zeitdauer, in welcher der an freier Luft liegende Thon das ihn durchfeuchtende Wasser abdunstet, ist wesentlich abhängig von dem Grade seiner Auflockerung: je dichter er ist und je mehr er sich an der Außenfläche zusammenzieht, um so mehr verschließen sich die innern oder tieferen Partien dem Eindringen und Wechsel der die Austrocknung vermittelnden Luft. Setzt man dünne Schichten verschiedener Erdgemenge im durchfeuchteten Zustande der Luft aus, so wird sich in der ersten Zeit kein erheblicher Unterschied in der an gleichen Flächen verdunsteten Wassermenge zeigen, damit stellt sich die Menge des verdunstenden Wassers in ein annäherndes Verhältniß zu der wasserhaltenden Kraft, später aber tritt eine große Verschiedenheit ein nach Maßgabe des Auflockerungsgrades, welchen die verschiedenen Erden zeigen, oder richtiger gesagt nach dem Verhältniß, wie sie sich bei fortgesetzter Abdunstung des die Poren ausfüllenden Wassers dem Eindringen der Luft öffnen; daher ist in diesen spätern Perioden die Wasserverdunstung beim Thon erheblich verlangsamt gegen diejenige aus locker bleibenden Stoffen von derselben oder selbst noch größeren wasserhaltenden Kraft, und es erklärt sich daraus der Gesammtcharakter, welchen thonige Erdgemische in Bezug auf ihr Verhalten zum Wasser und die davon sich herleitenden Beziehungen zur Wärme zeigen.

Das spec. Gewicht des Thones ist = 2,44 bis 2,47; wird es höher befunden, so beruht dies auf der Gegenwart von begleitenden Substanzen größeren spec. Gewichts. Die Bezeichnung schwerer und leichter Boden hat daher keine Beziehung zum spec. Gewichte, da dasjenige des Sandes 2,65 bis 2,75 beträgt; noch weniger ist dafür das scheinbare spec. Gewicht maßgebend, denn das absolute Gewicht gleicher Volumina trocknen Quarzsandes verhält sich zu demjenigen trocknen Pfeifenthons wie 100 : 66 und bei beiden Körpern im nassen Zustande wie 100 : 75; thonige Erden heißen im Gegensatze zu sandigen schwere, wegen des großen Widerstandes, welchen sie der mechanischen Bearbeitung darbieten.

In der Hygroskopicität zeigt der Thon kein wesentlich anderes Verhalten, als was sich aus der feinvertheilten Beschaffenheit der Sub-

stanz herleitet; lufttrockner Thon verliert beim Erhitzen auf 180° 2,5 bis 3,5 Procent Wasser.

§. 303. Der Thon hat in seiner chemischen Constitution, den Einflüssen gegenüber, denen er in der Natur unterworfen ist, große Beständigkeit, oder es ist vielmehr keinerlei Veränderung an ihm wahrzunehmen, außer wo die aus verwittertem Schwefelkies resultirende Schwefelsäure auf ihn wirkt. Von schwachen Säuren und verdünnten alkalischen Lösungen wird er kaum merklich angegriffen; durch Behandlung mit Säuren werden ihm gewisse, ihn gewöhnlich begleitende Stoffe, besonders kohlensaures Calcium, kohlensaures Magnesium, Eisen- und Aluminiumhydroxyd, durch alkalische Lösungen amorphe Kieselsäure entzogen; die bei seiner Behandlung mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure sich auflösende Thonerde darf immer als von Aluminiumhydroxyd oder leicht zersetzbaren Aluminiumverbindungen herrührend angesehen werden. Wie der Thon sich gegen starke Salzsäure und wenn dieselbe bei höherer Temperatur darauf wirkt, verhält, ist noch nicht genau ermittelt; er scheint dadurch nur partiell angegriffen zu werden, und selbst bei lange Zeit fortgesetzter Einwirkung bleibt eine noch immer sehr thonerdereiche Verbindung zurück, welche der ferneren Einwirkung starker Salzsäure vollständig widersteht; kocht man aber dieselbe mit Alkalilauge, so wird der Rückstand dem Angriff der Salzsäure wieder zugänglich und es ist denkbar, daß durch wiederholtes alternirendes Behandeln mit Salzsäure und Kalilauge zuletzt eine vollständige Aufschließung bewirkt wird. Von den Ergebnissen eines von Schulze angestellten Versuchs mögen die Hauptresultate angeführt sein: 100 Gewichtstheile rother armenischer Bolus wurden in einem zugeschmolzenen Glasrohre mit der 10fachen Gewichtsmenge 30procentiger Salzsäure 2 Tage lang im Wasserbade erhitzt; die Salzsäure zog 32,21 lösliche Stoffe aus und genau ebenso viel, wenn der Thon vorher geglüht war; in der Salzsäure befanden sich gelöst 4,82 Kieselerde, 19,18 Eisenoxyd, 6,0 Thonerde, 0,44 Kali, 0,82 Natron, 0,59 Kalk und 0,36 Magnesia; der Rest von neuem und in derselben Weise mit Salzsäure behandelt, trat an diese keine Thonerde oder andere Stoffe mehr ab, der Thonerdegehalt desselben erwies sich nach dem Aufschließen mit kohlensaurem Natrium = 12,45 Proc.; durch 8stündiges Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium wurden ihm 6,2 Procent Kieselsäure entzogen, der nach dem hierauf folgenden Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium verbliebene Rückstand erwies sich unter dem Mikroskop als vorwiegend aus Quarzsplittern und sonstigem feinkörnigen Quarzsand bestehend; dem nicht mit Salzsäure behandelt gewesenen Thon wurden durch 8stündiges Kochen mit wässerigem kohlensaurem Natrium 6,43 Proc. Kieselsäure entzogen; 100 Theile des lufttrocknen Bolus verloren bei 180° 2,74 und bei nachherigem Glühen noch fernere 5,22 Wasser. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure, bis diese anfängt sich zu verflüchtigen, wird der Thon vollständig zersetzt.

Durch allmäliges Erhitzen wird der bei 100° getrocknete Thon dichter, so daß das spec. Gewicht von 2,47 schon bei 150° auf 2,53, bei 300° auf 2,6, bei schwächster Rothglühhitze auf 2,7 sich erhöht; noch

mehr steigert sich das scheinbare spec. Gewicht, da mit zunehmender Temperatur die Poren sich verengern und die Masse zusammensintert. Die Zusammensinterung des entwässerten Thons durch höhere Hitzegrade erkennt man u. a. an der Verkleinerung der Thongeschirre beim Brennen; auch beruht darauf das Princip des Wedgewood'schen Pyrometers; das wirkliche spec. Gewicht erhöht sich nur bis zum Dunkelrothglühen, darüber hinaus nimmt es wieder ab, so daß es nach starkem Rothglühen nur noch 2,64, nach schwachem Weißglühen 2,5, nach heftigem Weißglühen 2,48 ist. Die Temperatur, welche nöthig ist, um alles chemisch gebundene Wasser auszutreiben, liegt zwischen 450 und 500°. Mit dem Verluste des chemisch gebundenen Wassers hat der Thon die ihm wesentlichen physikalischen und einen Theil seiner chemischen Eigenschaften verloren: er zerfällt nicht mehr in Wasser, bildet mit diesem keinen plastischen Teig; wenn auch nach Einwirkung der zur Austreibung des Wassers eben ausreichenden Temperatur die wasserhaltende Kraft nur wenig vermindert ist oder er noch begierig Wasser aufsaugt, so wird er doch hierbei nicht ausgedehnt und es findet beim Austrocknen weder Volumsverminderung noch ein Aneinanderhaften der Theile statt, wenn der durch Hitze veränderte Thon vor dem Durchnässen pulverisirt war. Schon aus diesen mechanischen Veränderungen erklärt sich, wenigstens zum Theil, die Wirkung der bekannten, auf Bodenarten von großem Thongehalte angewandten Melioration des Brennens. Daß daneben noch andere vortheilhafte Wirkungen, z. B. die von der Aufschließung gewisser Pflanzennährstoffe, welche von dem Thon gebunden waren, sich herleitenden, in Betracht gezogen werden müssen, ist selbstverständlich. Wird Thon rasch erhitzt, so bewirkt das schnelle Dampfförmigwerden des Wassers ein heftiges Auseinanderschleudern der Theile, während, wenn das Austrocknen bei langsam gesteigerter Hitze geschieht, der Zusammenhang intact bleibt. Je reiner der Thon ist, um so weniger schmelzbar zeigt er sich; ganz reiner Thon widersteht dem stärksten Gebläsefeuer; Gegenwart von Alkalien, kohlensaurem Calcium, Eisenoxyd und andern basischen Substanzen, welche zu den gewöhnlichen Begleitern des Thons gehören, sind die Ursachen der Schmelzbarkeit der natürlichen Thone bei den Hitzegraden unserer Oefen, in welcher die verschiedenen Thone je nach ihrer Zusammensetzung eine große Mannigfaltigkeit repräsentiren. C. Bischof folgert jedoch aus seinen Untersuchungen, die Strengflüssigkeit der Thone sei von der Basicität des Thonerdesilicats in der Weise abhängig, daß von zwei oder mehreren Thonen ähnlicher Zusammensetzung derjenige mit dem höchsten Gehalte an Thonerde und mit dem geringsten an mechanisch beigemengtem Sande der strengflüssigere sei.

Von den besonderen Eigenthümlichkeiten des Thons ist der charakteristische Geruch zu erwähnen, den er beim Befeuchten oder Anhäufen entwickelt; es ist derselbe Geruch, den man auch modificirt wahrnimmt, wenn in der warmen Jahreszeit Regen auf trocknes Land fällt; der den Geruch verursachende Stoff ist uns seiner übrigen Natur nach gänzlich unbekannt; daß es nicht Ammoniak oder letzteres, wie man gemeint hat, das Vehikel dafür sein könne, geht schon aus dem Umstande hervor,

daß der Geruch auch beim Befeuchten des Thons mit wässerigen Säuren auftritt.

§. 304. Bei Gelegenheit der an das Ammoniak, das Kali und die Phosphorsäure sich anknüpfenden agronomischen Betrachtungen ist wiederholt das Absorptionsvermögen des Bodens gegen jene und andere für die Pflanzenernährung wesentlich in Betracht kommende Stoffe zur Sprache gekommen. Da an diesen Wirkungen des Bodens dessen thonige Gemengtheile einen vorzüglichen Antheil haben, so giebt uns der Thon die geeignetste Veranlassung, die betreffenden Erscheinungen noch etwas weiter im Allgemeinen zu besprechen.

Schon längst ist die Eigenschaft des Thons und des Eisenoxyds, Ammoniak aus der Luft zu absorbiren und zurückzuhalten, bekannt gewesen; ebenso war es bekannt, daß die Zusammensetzung der in den Quellwässern von selbst verhältnißmäßig geringen Tiefen gelösten Stoffe nicht mit derjenigen der Wasserauszüge oberer Bodenschichten übereinstimmt, daß namentlich der meistens reiche Gehalt der letzteren an organischen Stoffen sich dort nicht wiederfindet und das Verhältniß des Kalis zum Natron bei beiden Lösungen ein verschiedenes, das Quellwasser nämlich im Allgemeinen kaliärmer ist. Später gab die mit der Verbreitung des Drainirens auftauchende Befürchtung, daß durch Ableitung des Wassers aus dem Boden diesem zu viele Pflanzennahrungsstoffe entzogen werden möchten, Veranlassung zu genaueren Untersuchungen des Drainwassers und Vergleichung der in demselben gelösten Stoffe mit den Bestandtheilen der Ackerkrume; es stellte sich heraus, daß gerade in Bezug auf einige der für die Pflanzenernährung wichtigsten Bodenbestandtheile die Befürchtung unbegründet war, da das Drainwasser einen ähnlichen Unterschied gegen die löslichen Bestandtheile der obersten fruchtbaren Bodenschicht zeigte wie die Quellwässer. Eine weitere Ausdehnung haben seit 1858 diese Erörterungen durch die sogenannten lysimetrischen Versuche von Höller und Evers genommen. Auch englische Chemiker beschäftigten sich mit ähnlichen Untersuchungen, besonders solchen über das Vermögen der Ackererde, gefaultem Harn, verdünnter Mistjauche und Wasserauszügen von Guano einzelne Bestandtheile durch Absorption zu entziehen. Aehnliche Beobachtungen hatte übrigens schon früher ein deutscher Naturforscher, J. P. Bronner, gemacht und in seiner Schrift „der Weinbau in Süddeutschland“ ausgesprochen: es komme den Erden und selbst Sand und Sandsteinen die Fähigkeit zu, lösliche Humussubstanzen und Salze aufzunehmen und der auswaschenden Wirkung reinen Wassers zu entziehen, woraus gefolgert werden dürfe, daß die werthvollen Bestandtheile des Düngers in der Bodenoberfläche zurückbehalten werden. Ganz besonders gefördert wurde die Kenntniß von den Wirkungen der Bodenabsorption durch Liebig, dem später eine ganze Reihe von Agriculturchemikern folgte, wie Henneberg und Stohmann, Peters, Mulder, Rautenberg, Heyden ꝛc. Lassen wir eine kurze Zusammenstellung der bisher gewonnenen Resultate folgen. Näher sich für die Sache Interessirende finden gründliche Belehrung in dem preis-

gekrönten Werke von Schumacher „die Physik des Bodens“, sowie in den betreffenden agriculturchemischen Zeitschriften.

Die Absorption erstreckt sich auf die Basen Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd sowie die Säuren Phosphorsäure, Kieselsäure und Schwefelsäure, ist aber nicht gleich für diese einzelnen Körper, denn besonders stark werden Ammoniak, Phosphorsäure und Kali, also die wichtigsten Pflanzennahrungsstoffe absorbirt. Salze werden von absorbirenden Erdgemischen in der Weise zersetzt, daß im Boden eine Umsetzung mit gewissen in ihm enthaltenen Salzen stattfindet. Wird z. B. eine Chlorkaliumlösung mit einer Ackererde zusammengebracht, so findet sich in der abfiltrirten Flüssigkeit alles Chlor entweder an Calcium oder Magnesium gebunden, während der größte Theil des Kaliums in der Erde zurückgeblieben ist. Salpetersäure wird vom Boden nicht absorbirt.

Was das eigentliche Wesen der Absorption betrifft, so ist durch die noch lange nicht abgeschlossenen Untersuchungen bis jetzt festgestellt, daß sie eine Folge sowohl von chemischen als von physikalischen Vorgängen ist. Welchem von beiden Vorgängen aber die Hauptrolle zuzuschreiben ist, läßt sich noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden, wird aber jedenfalls sehr abhängig sein von der Art und Zusammensetzung des Bodens.

Die zahlreichen über die Bodenabsorption angestellten Versuche mit den daran geknüpften Folgerungen wurden zunächst dadurch bedeutungsvoll, daß sie in überzeugender und für weitere Forschung anregendster Weise die wunderbaren physikalisch-chemischen Bodenverhältnisse bestätigten, wodurch der Boden den auf ihn als Standort und Nahrungsquelle angewiesenen Pflanzen zu einem Reservoir der wichtigsten, dabei aber im Allgemeinen nur sparsam verbreiteten mineralischen Nährstoffe und zugleich zu einem Regulator für die Nahrungsaufnahme wird, sofern es jene den auswaschenden Wirkungen des meteorischen Wassers entzieht, den übrigen löslichen Salzen aber, deren Anhäufung über ein beschränktes Maß hinaus unzuträglich sein würde, den Abzug gestattet, so daß dasjenige, was aus den natürlichen ursprünglichen Bodenbestandtheilen, aus den Verwitterungs- und Verwesungsprodukten und aus den Düngstoffen im Boden zurückbleibt, als eine gewissermaßen präparirte und geläuterte Pflanzennahrung gelten kann. Die weitere Bedeutung der hierauf bezüglichen Versuche und Argumentationen liegt mehr nach der pflanzenphysiologischen Seite hin, nämlich in dem Hinweis auf die Thätigkeit der Wurzelorgane der Landpflanzen, welche gegenüber denen der plantae natantes nicht auf einfache Aufsaugung der ihnen als wässerige Lösung dargebotenen Substanzen, sondern auf ein, man könnte es nennen aggressives Verhalten zu den durch Absorption dem gelösten Zustande entzogenen Nahrungsstoffen angewiesen sind.

Ende der anorganischen Chemie.

Sachregister.

A.

B.

C.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

Leipzig. Druck von Grimme & Trömel.